# Untersuchungen über Zirkoniumsalze

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

**Wilhelm Buser**

von Basel und Hemmiken

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Flatt angenommen.

Bern, den 17. Juni 1943.

Der Dekan:
*Rudolf Signer.*

# Untersuchungen über Zirkoniumsalze

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

**Wilhelm Buser**

von Basel und Hemmiken

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Flatt angenommen.

Bern, den 17. Juni 1943.

Der Dekan:
*Rudolf Signer.*

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für analytische und angewandte Chemie des chemischen Instituts der Universität Bern unter der Leitung von

H e r r n  P r o f . D r . R . F l a t t

ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer an dieser Stelle für sein grosses Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, für seine wertvollen Ratschläge und für sein freundliches Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ich möchte es nicht unterlassen, auch den Herren

P r o f . D r . R . S i g n e r  und
P r o f . D r . W . F e i t k n e c h t

für ihre Bemühungen bestens zu danken.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Photomechanische Reproduktion Schüler A.G., Biel · 1945

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

# INHALTSVERZEICHNIS.


I. Einleitung. 6

1. Vorkommen und Verwendung von Zirkonium 6
2. Problemstellung 8

II. Analytischer Teil. 1o

1. Die Bestimmung des Zirkoniums 1o
   A. Gravimetrische Bestimmung 1o
   B. Massanalytische Bestimmung mit Kaliumfluorid 14
   C. Versuche zu einer elektrometrischen Bestimmung 2o
   D. Versuche zu einer massanalytischen Bestimmung mit seleniger Säure 23
2. Die Bestimmung des Sulfats 27
3. Die Bestimmung des Chlorids 29
4. Die Bestimmung von Kalium und Natrium 29
5. Analysen der Ausgangsprodukte 3o

III. Ueber Reaktionen zwischen Zirkonylsalzen und Alkalihydroxyden. 34

1. Literatur 34
2. Eigene Versuche 34
   A. Ausführung der Versuche 35
   B. Versuchsergebnisse 37
3. Diskussion 45

IV. Das System $ZrO_2$ - $SO_3$ - $H_2O$ bei 25°. 5o

1. Literatur 5o
2. Eigene Untersuchungen 51

A. Kontrollbestimmungen 52
B. Technik der Löslichkeitsbestimmungen 53
C. Herstellung der reinen Ausgangsprodukte 57
D. Das saure Gebiet des Systems 60
E. Das basische Gebiet des Systems 64
3. Diskussion 74
A. Saures Gebiet 74
B. Basisches Gebiet 75
4. Diagramme 76

V. Löslichkeitsuntersuchungen im System
$Na_2SO_4 - Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O$ bei 25°. 82
1. Literatur 82
2. Eigene Versuche 84
A. Die Randsysteme 84
B. Neue Verbindungen 87
C. Dreisalzpunkte 95
D. Zweisalzlinien 99
3. Diskussion 103
4. Tabellen und Diagramme 108

VI. Zusammenfassung. 121

VII. Literaturnachweis. 125

# E I N L E I T U N G .

## 1. Vorkommen und Verwendung von Zirkonium.

Zirkonium ist in der Erdrinde sehr verbreitet. Abbauwürdige Lagerstätten sind jedoch nicht häufig, und deshalb wird das Zirkonium zu den seltenen Elementen gezählt.

v.Hevesy und Würstlein (1) haben in 1175 Gesteinsproben Zirkonium bestimmt. v.Hevesy (2) gibt den Zirkoniumgehalt der Erdrinde mit $1{,}9.10^{-4}$ % an. Nach Clark und Washington (3) ist der Zr-Gehalt der Erdrinde 0,028 %, was mengenmässig dem Anteil des Kohlenstoffs entspricht.

Bis 1892 war Zirkon ($ZrSiO_4$) das wichtigste Erz (4); dann wurde der Baddeleyit ($ZrO_2$) entdeckt, dem für die Zirkoniumgewinnung grösste Bedeutung zukommt. Infolge des stets wachsenden Bedarfs an Zirkonium und Zirkoniumverbindungen für die verschiedenartigsten Zwecke gewinnt der Zirkon als Ausgangsmaterial wieder mehr Interesse.

Die wichtigsten Fundstellen für Zirkon und Baddeleyit befinden sich in Brasilien, Madagaskar, Neuseeland und in den Vereinigten Staaten (5). Als weitere Vorkommen, die zum Teil ausgenützt werden, sind zu nennen: Indochina, Ural, Tomsk, Tirol, Deutschland und Norwegen. Häufig findet sich Zirkonium als Zirkon angereichert im Sand von Meeresbuchten (6), so z.B. in grossen Mengen an der Senegalküste (7).

Die technische Verwendung des Zirkoniums ist recht vielseitig. Als M e t a l l wird es in der Eisenindustrie wie Aluminium (8) als Desoxydations- und Denitrierungsmittel in Stahlschmelzen verwendet. Eine Legierung von Kupfer mit

14 bis 16 % Zirkonium, "Zirkonkupfer", hat ähnliche Eigenschaften wie Beryllkupfer. Grosse Mengen Zr werden zur Herstellung von Ferrozirkon gebraucht, einer sehr korrosionsbeständigen Legierung. Eine Zr-Ni-Legierung (Cooperit) ist äusserst widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien und besitzt grosse Leitfähigkeit. Als Legierung mit Ni, Co oder Fe findet es für Dauermagneten Verwendung (9). In der Glühlampenindustrie wird Zirkonium als Fangstoff zur Entfernung oxydierender Gase in gasgefüllten Glühlampen benützt (10). Zum gleichen Zwecke wird es von der Radioindustrie in Hochvakuumröhren gebraucht (11). Auch in der Fernsehtechnik hat es Eingang gefunden. Es dient zur Aktivierung der Leuchtschirme in Braunschen Röhren (12). Dadurch wird eine Vertiefung der Leuchterscheinung und eine Beschränkung der Phosphoreszenz auf kurze Zeit bewirkt.

Das Zirkonium - O x y d findet ein grosses Anwendungsgebiet als keramischer Werkstoff (13). Für Hochtemperaturgefässe und Ofenauskleidungen, sowie für den chemischen Apparatebau ist es hervorragend geeignet wegen seiner grossen Temperaturbeständigkeit und -unempfindlichkeit, sowie wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit. Das Oxyd leistet ebenfalls gute Dienste als Isolierkörper für Kondensator-Dielektrika (14). Eine Metalldampfhochdruckleuchtröhre besitzt als durchsichtige Hülle eine Masse, die zu 80 bis 90 % aus $ZrO_2$ besteht (15).

Das Zirkonium - S i l i k a t wird neben seiner ausgedehnten Verwendung in der keramischen Industrie vorwiegend gebraucht als Glasurmasse für Email (16). Seiner Härte wegen wird es als Bestandteil von Mahlkörpern für Kugelmühlen benützt (17).

Glühfäden aus Zirkonium - C a r b i d geben in gasgefüllten Glühlampen mit 4 at übersteigendem Betriebsdruck besonders gute Lichtausbeuten (18).

In der Textilindustrie braucht man Zirkoniumverbindungen, um Textilgut wasserabstossend zu machen (19).

Hydrolysiertes Zirkonium - N i t r a t dient zur Herstellung isolierender Ueberzüge in der Radioröhrentechnik (20). Schliesslich sei noch der Gebrauch von Zr-Salzen als Härtemittel für Gelatineschichten in stark sauren Lösungen erwähnt, was vor allem bei farbenphotographischen Verfahren von Interesse ist (21).

Damit ist eine Auswahl von Verwendungszwecken für Zirkonium und Zirkoniumverbindungen wiedergegeben, die sich leicht um zahlreiche Beispiele erweitern liesse. Gerade in der neueren Zeit erobert sich das Zirkonium ständig neue Anwendungsgebiete.

## 2. Problemstellung.

Die Entdeckung, dass in den schweren Sanden der Senegalküste (7) grosse Lagerstätten an Ilmenit und Zirkon vorhanden sind, war für die Industrie von grösstem Interesse. Die technische Gewinnung von Zr-Derivaten aus diesen Sanden ist von erheblicher Bedeutung, weil sie als Rohstoff für die Titanindustrie nach Europa gelangen. Der Zirkon fällt dabei als Nebenprodukt an und steht in bedeutenden Mengen zu günstigen Bedingungen zur Verfügung.

Der vorliegenden Arbeit lag der Gedanke zugrunde, dass für die technische Verarbeitung von Zirkon noch andere Wege möglich sind als die bisher verwendeten Verfahren. Es ist daran zu erinnern, dass nach den üblichen Methoden (22) der Zirkon mit basischen Zuschlägen aufgeschlossen wird; dann löst man mit Schwefelsäure und fällt das Zirkonium durch Zusatz von Basen als Hydroxyd oder basisches Sulfat.

Es sind hiefür sehr grosse Anlagen notwendig, vor allem um das voluminöse Hydroxyd rein zu erhalten.

Es ist bekannt, dass Zirkoniumsulfat in mässig konzentrierter Schwefelsäure schwer löslich ist (23). Ein technisches Problem besteht also darin, aus Zirkon reines Zirkoniumsulfat zu gewinnen, ohne den umständlichen Weg über die Hydroxydfällung zu beschreiten. Da der Aufschluss des Zirkons in der Regel durch Erhitzen mit Natriumverbindungen erfolgt, muss untersucht werden, ob und unter welchen Umständen aus dieser Masse reines $Zr(SO_4)_2$ gewonnen werden kann.

Das Hauptproblem bildeten daher Untersuchungen der Löslichkeitsverhältnisse in den beiden Systemen $ZrO_2$-$SO_3$-$H_2O$ und $ZrO_2$-$Na_2O$-$SO_3$-$H_2O$. Das erste wurde systematisch für 25° bearbeitet. Im zweiten System, das noch vollständig unbekannt war, wurden in zahlreichen Versuchen wesentliche Punkte abgeklärt, die zur Kenntnis dieses Systems beitragen.

Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde darauf verwendet geeignete Analysenmethoden aufzusuchen, sowie in Anlehnung an ein Arbeit von Flatt und Walbaum (24) Untersuchungen über die Fällung von Zirkoniumhydroxyd durchzuführen.

# A N A L Y T I S C H E R  T E I L .

Im analytischen Teil sollen die Analysen-Methoden besprochen werden, die für die nachfolgenden Untersuchungen in Betracht kommen.

Da für die Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse in den genannten Systemen quantitative Analysen in grosser Zahl notwendig waren, wurden zuerst die in Frage kommenden Analysenmethoden eingehend studiert, und dabei war nicht nur auf Genauigkeit, sondern auch auf Raschheit der Durchführung zu achten. Es erwies sich jedoch, dass auf die ziemlich zeitraubenden, gravimetrischen Methoden nicht ganz verzichtet werden konnte.

## 1. Die Bestimmung des Zirkoniums.

### A. Gravimetrische Bestimmung als $ZrO_2$.

Zur gewichts-analytischen Ermittlung des Zirkoniums stehen die mannigfachsten Reagentien zur Verfügung. Die hauptsächlichsten Bestimmungsformen sind: $ZrO_2$ (25), $Zr_3(PO_4)_4$ (26,27,28), $Zr(C_6H_5N_2O_2)_4$ (Cupferron) (29,30,31,32), Zirkonphenylarsinat (33,34). Die drei letzten kommen insbesondere in Frage zur Abtrennung des Zirkoniums aus Lösungen mit anderen Schwermetallen.

Da fast ausschliesslich Lösungen zur Analyse kamen, die ausser Zirkonium und Alkalien keine andern Metalle enthielten, war es von vorneherein gegeben, das Zirkonium als

Hydroxyd zu fällen. Hiefür ist $NH_3$ besonders geeignet. Die Fällungsreagentien $NaJO_3$ (35), $Na_2S_2O_3$ (36), Schwefeldioxyd (37), Phenylhydrazin (38) sind nur im Falle von Trennungen dem $NH_3$ vorzuziehen.

a. Fällung mit $NH_3$.

Ammoniak fällt das Zirkonium aus seinen Lösungen quantitativ als Hydroxyd. Dieses ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. In der Kälte fällt das Zirkoniumhydroxyd, sehr ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, gallertig und voluminös aus. Durch kurzes Kochen wird der Niederschlag wesentlich dichter und lässt sich sehr gut dekantieren, filtrieren und auswaschen. Das Hydroxyd wird durch Glühen in Zirkoniumoxyd übergeführt und als solches gewogen.

Wegen starker Neigung des Hydroxyds zur Mitfällung von andern Lösungsbestandteilen ist es notwendig, die erste Fällung nach mehrmaligem Dekantieren mit heissem, schwach ammoniakalischem Wasser in HCl oder $HNO_3$ durch Kochen zu lösen und ein zweites Mal mit $NH_3$ zu fällen. Man filtriert, verascht mit dem Filter, glüht und wägt als $ZrO_2$. Das zweimal gefällte Hydroxyd ist praktisch frei von denjenigen Lösungsbestandteilen, die im Filtrat bestimmt werden sollen; es enthält dagegen geringe Mengen $Cl'$ oder $NO_3'$ — von der, zur Auflösung der ersten Fällung verwendeten Säure herrührend — die jedoch beim Glühen restlos entweichen.

Ueber die Genauigkeit geben folgende Beleganalysen Aufschluss. Verwendet wurde eine Lösung von reinem Zirkoniumsulfat. Der $ZrO_2$-Gehalt des Salzes wurde einerseits durch Glühen, andrerseits durch Fällen mit $NH_3$ ermittelt. (Tab.1)

Tab. 1

| $ZrO_2$ angewandt | $ZrO_2$ gefunden | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 0,3536 | 0,3539 | + 0,3 | + 0,09 |
| 0,0884 | 0,0882 | - 0,2 | -c0,23 |
| 0,0088 | 0,0087 | - 0,1 | - 1,15 |

b. Mitfällung von Lösungsbestandteilen.

Bei der Fällung von Zirkoniumhydroxyd können andere Lösungsbestandteile in erheblichen Mengen mitgefällt werden. Diese Erscheinung beruht einerseits auf Adsorption, die durch die voluminöse Form des Niederschlags begünstigt wird; andrerseits ist dafür auch chemische Bindung verantwortlich, insbesondere bei der Mitfällung von Anionen. Wie später bei der Fällung von Zirkoniumhydroxyd aus $ZrOCl_2$-Lösungen gezeigt wird, fallen bei der Neutralisation von $ZrOCl_2$-Lösung mit KOH Cl-haltige Niederschläge aus, in welchen das mitgefällte Cl'-Ion durch weiteren KOH-Zusatz verdrängt werden kann.

Mitfällung von Chlorid:

In einer Zirkoniumoxychloridlösung wurde das Zirkonium mit Ammoniak in geringem Ueberschuss gefällt, abfiltriert und ausgewaschen. Im Filtrat wurde der Chloridgehalt nach Volhard bestimmt. (Tab. 2)

Tab. 2

| Lösung | Cl' im Filtrat | Cl' im Niederschlag (aus Diff.ber.) |
|---|---|---|
| 0,3824 g $ZrO_2$<br>0,2198 g Cl' | 0,2121 g | 0,0077 g = 3,5 % |
| 0,3824 g $ZrO_2$<br>0,2198 g Cl' | 0,2130 g | 0,0068 g = 3,1 % |

Zweimalige Fällung genügt, um praktisch alles Chlorid im Filtrat zu erhalten, wie durch folgende Analyse belegt wird.

Tab. 3

| Lösung | Vereinigte Filtrate | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 0,2198 g $Cl'$ | 0,2196 g $Cl'$ | - 0,2 | - 0,1 |

Mitfällung von Sulfat:

In analoger Weise wurde eine Zirkoniumsulfat-Lösung mit Ammoniak gefällt. Die massanalytische Bestimmung (S.27) des Sulfats im Filtrat ergab folgende Werte:

Tab.4

| Lösung | $SO_3$ im Filtrat | $SO_3$ im Niederschlag (aus Diff.ber.) |
|---|---|---|
| 0,3536 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,4515 g $SO_3$ | 0,4437 g | 0,0078 g = 1,75 % |

Beleganalyse für doppelte Fällung des Zirkoniums:

Tab. 5

| Lösung | $SO_3$ im Filtrat | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 0,3536 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,4515 g $SO_3$ | 0,4511 g $SO_3$ | - 0,4 | - 0,1 |

Mitfällung von Natrium:

Eine Lösung, die $Zr(SO_4)_2$ und $Na_2SO_4$ im molekularen Verhältnis 1 : 1,75 enthielt, gab beim Fällen mit $NH_3$ einen

$Na^{\bullet}$-haltigen Niederschlag.

Tab. 6

| Lösung | $Na_2SO_4$ im Filtrat | $Na_2SO_4$ im Niederschlag (aus Diff.ber.) |
|---|---|---|
| 0,3536 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,7102 g $Na_2SO_4$ | 0,7046 g | 0,0056 g = 0,8 % |

Beleganalyse für doppelte Fällung des Zirkoniums :

Tab. 7

| Lösung | $Na_2SO_4$ im Filtrat | Differenz | Fehler |
|---|---|---|---|
| 0,3536 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,7102 g $Na_2SO_4$ | 0,7105 g | + 0,3 mg | + 0,04 % |

Diese Mitfällung von $Na^{\bullet}$ ist keine überraschende Erscheinung. van Bemmelen (39) hat gezeigt, dass z.B. Metazinnsäure KCl und $KNO_3$ in geringem Masse adsorbiert und für $K_2SO_4$ ein spezifisches Adsorptionsvermögen aufweist.

## B. Versuche zur massanalytischen Bestimmung des Zirkoniums mit Kaliumfluorid.

Die Fällung des Zirkoniums mit Ammoniak und Wägung als $ZrO_2$ gibt zwar sehr gute Resultate, hat aber den grossen Nachteil, recht zeitraubend zu sein. Deshalb wurde versucht, ein Verfahren zu finden, das eine massanalytische Bestimmung des Zirkoniums gestattet.

Eine Methode zur Titration von Zirkonium mit Alkalifluorid ist von de Boer (40), sowie von de Boer und Basart (41) be-

schrieben worden. Fluoridionen geben mit Zirkoniumsalzen sehr starke Komplexe. Versetzt man die zu analysierende Lösung mit etwas alizarinsulfosaurem Natrium, so färbt sich die Lösung rotviolett durch Bildung eines Farblacks. Man titriert mit Kaliumfluorid, wobei im Endpunkt der Farblack zerlegt wird. Die Farbe schlägt dabei von rotviolett nach gelb um.

Die Reaktion von KF und $Zr(SO_4)_2$ erfolgt gemäss der Gleichung:

$$Zr(SO_4)_2 + 6\ KF \longrightarrow 2\ K_2SO_4 + K_2ZrF_6$$

Man sollte daher erwarten, dass 1 $cm^3$ 0,1-m. $Zr(SO_4)_2$-Lösung 6 $cm^3$ 0,1-m.KF verbraucht. Tatsächlich wird dieses Verhältnis nicht erreicht. Einerseits ist kein scharfer Uebergang von rotviolett nach gelb erkennbar. Die Beurteilung des Titrationsendpunktes hängt weitgehend vom Beobachter ab. Anderseits variiert der KF-Verbrauch mit der Acidität, und zwar braucht man umso weniger KF, je saurer die Lösung ist.

Beispiele:

Es wurden je

5 $cm^3$ 0,1-m. Zirkoniumsulfatlösung
50 $cm^3$ $H_2O$
5 Tropfen einer 0,1 %-igen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium

mit verschiedenen Mengen Salzsäure versetzt und auf eine gelbe Endfarbe titriert. (Tab. 8)

Die Resultate sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Wie der Verlauf der Kurve zeigt, sinkt der Verbrauch an Kaliumfluorid sehr stark mit zunehmender Acidität, besonders im Gebiet kleiner HCl-Konzentrationen.
Es ergeben sich aus dieser Kurve zwei Arbeitsmöglichkeiten. Man kann die Lösung so stark ansäuern, dass man in das Gebiet gelangt, in dem das Verhältnis von Zr : KF annä-

hernd konstant wird. Andrerseits lässt sich die Titration in schwach saurem Milieu durchführen, wenn man die Lösung in geeigneter Weise puffert.

Tab. 8

| Säurezusatz | Normalität an HCl | Verbrauch an 0,1-m. KF |
|---|---|---|
| 0 $cm^3$ HCl | | 30,8 $cm^3$ |
| 10 $cm^3$ HCl (d = 1,12) | 1,11-n. | 20,4 $cm^3$ |
| 20 $cm^3$ HCl " | 1,88-n. | 16,3 $cm^3$ |
| 30 $cm^3$ HCl " | 2,50-n. | 15,1 $cm^3$ |
| 50 $cm^3$ HCl " | 3,69-n. | 14,1 $cm^3$ |

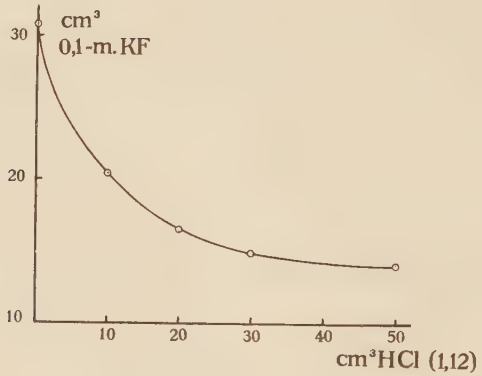



Fig. 1

a. Titrationsversuche in stark salzsaurer Lösung.

De Boer und Basart (41) schlagen vor, eine Vergleichslösung anzuwenden, die genau gleich behandelt wird wie die zu untersuchende Lösung. In einem Vorversuch muss zunächst der ungefähre Gehalt ermittelt werden. Dann wird die Zirkoniummenge in der Vergleichslösung so bemessen, dass zur Titra-

tion auf dieselbe Endfarbe fast die gleiche KF-Menge gebraucht wird. Der Unterschied soll nicht mehr als 0,5 $cm^3$ betragen.

Es war von Interesse, mit welcher Schärfe derartige Titrationen reproduziert werden können.

Eine Lösung enthaltend

10 $cm^3$ $Zr(SO_4)_2$ = 0,1234 g $ZrO_2$
15 $cm^3$ HCl (d = 1,12)
1 $cm^3$ alizarinsulfosaures Natrium

wurde mit 0,1-m. KF-Lösung auf orange titriert. Es wurden verbraucht: 18,7 $cm^3$ . Sodann wurden 6 gleiche Ansätze hergestellt und mit KF auf gleiche Farbe titriert. (Tab. 9)

Tab. 9

| Versuch Nr. | KF-Verbrauch | Abweichung vom Mittelwert |
|---|---|---|
| A 1 | 18,7 $cm^3$ | + 0,09 = + 0,48 % |
| A 2 | 18,4 " | - 0,21 = - 1,13 % |
| A 3 | 18,1 " | - 0,51 = - 2,74 % |
| A 4 | 19,2 " | + 0,59 = + 3,17 % |
| A 5 | 18,6 " | - 0,01 = - 0,05 % |
| A 6 | 19,3 " | + 0,69 = + 3,71 % |
| A 7 | 18,0 " | - 0,61 = -3,28 % |
| Mittelwert | 18,61 $cm^3$ | |

Eine andere Versuchsserie wurde mit den gleichen Ansätzen durchgeführt, wobei aber die erste Lösung (B 1) mit 20,5 $cm^3$ 0,1-m. KF versetzt wurde. Gegenüber der Serie A war die gewählte Vergleichsfärbung ein mehr gelbliches Orange. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tab. 10

| Versuch Nr. | KF-Verbrauch | Abweichung vom Mittelwert |
|---|---|---|
| B 1 | 20,5 $cm^3$ | - 0,14 = - 0,68 % |
| B 2 | 21,3 $cm^3$ | + 0,66 = + 3,19 % |
| B 3 | 20,1 $cm^3$ | - 0,54 = - 2,61 % |
| B 4 | 20,1 $cm^3$ | - 0,54 = - 2,61 % |
| B 5 | 21,0 $cm^3$ | + 0,36 = + 1,74 % |
| B 6 | 20,6 $cm^3$ | - 0,04 = - 0,19 % |
| B 7 | 20,9 $cm^3$ | + 0,26 = + 1,26 % |
| Mittelwert | 20,64 $cm^3$ | |

b. Titrationsversuche in schwach saurer Lösung bei Gegenwart eines Puffers.

Zur Pufferung von Zirkoniumsalzlösungen kommen nur solche Substanzen in Betracht, die im Gebiet bis maximal pH = 5 puffern und mit Zr-Ionen keine Komplexe eingehen.

Für die Titration von Fluorid mit Uran-IV-Salzen hat Hess (42) mit Erfolg eine Lösung von Alkalisulfanilat und Sulfanilsäure angewandt. Die Pufferung erfolgt im pH-Bereich von 3 bis 4. Da die Fällung des Zirkoniums als Hydroxyd erst bei einem pH > 4 beginnt, war es gegeben, dieses Pufferungsverfahren für die Zirkoniumtitration zu wählen.

Titrationsbeispiel:

Ansatz: 5 $cm^3$ $Zr(SO_4)_2$ = 0,0622 g $ZrO_2$
50 $cm^3$ Pufferlösung (0,5-m. K°-Sulfanilat)
(0,1-m. Sulfanilsäure)
1 $cm^3$ alizarinsulfosaures Natrium

Eine erste Probe (C 1) wurde mit Kaliumfluorid titriert bis orange.

Verbrauch: 24,0 $cm^3$ 0,1-m. KF.

Weitere Proben gleicher Zusammensetzung wurden auf die Farbnuance von C 1 titriert. Die Resultate waren die folgenden:

Tab. 11

| Versuch Nr. | KF-Verbrauch | Abweichung vom Mittelwert |
|---|---|---|
| C 1 | 24,0 $cm^3$ | + 0,13 = + 0,54 % |
| C 2 | 23,5 " | - 0,37 = - 1,55 % |
| C 3 | 23,9 " | + 0,03 = + 0,13 % |
| C 4 | 24,3 " | + 0,43 = + 1,80 % |
| C 5 | 23,4 " | - 0,47 = - 1,97 % |
| C 6 | 23,7 " | - 0,17 = - 0,71 % |
| C 7 | 24,3 " | + 0,43 = + 0,18 % |
| Mittelwert | 23,87 $cm^3$ | |

Beurteilung der Resultate.

Die Versuchsreihen A,B und C weisen beträchtliche Streuung im KF-Verbrauch auf. Die mittleren Fehler der Einzelmessungen betragen:

Für die Serie A 2,56 %
Für die Serie B 2,19 %
Für die Serie C 1,50 %

Daraus ist zu ersehen, dass der mittlere Fehler der Einzelmessungen in den gepufferten Lösungen am kleinsten ist.

Mit beiden Titrationsarten kann sehr gut der ungefähre Zirkoniumgehalt ermittelt werden, was in relativ kurzer Zeit durchzuführen ist. Für exakte Zirkoniumbestimmungen kommt diese Methode wohl in dieser Form nicht in Betracht. Es mag sein, dass bei einiger Routine die Fehlergrenze etwas vermindert werden könnte. Es ist aber zu bedenken, dass durch Fremdstoffe in der Analysenlösung neue Fehlerquellen möglich sind. Aus diesem Grunde wurde diese Titrations-

methode nicht weiter verfolgt.

## C. Versuche zu einer elektrometrischen Bestimmung des Zirkoniums.

Die unter B besprochene Titration mit KF scheitert vor allem am sehr unscharfen Farbübergang von rotviolett nach gelb.

Es lag nahe, die Komplexbildung des Zirkoniums mit KF in einer Weise auszunützen, die keine Beurteilung von Farbnuancen verlangt.

Lässt man Flussäure auf eine Zirkoniumsalzlösung einwirken, so bildet sich ein in Wasser leicht löslicher Zirkoniumfluoridkomplex (43) nach folgender Reaktionsgleichung:

$$6\ HF + Zr(SO_4)_2 \longrightarrow H_2ZrF_6 + 2\ H_2SO_4$$

Dabei wird $H_2SO_4$ freigesetzt. Wenn es gelingt, $H_2SO_4$, HF und $H_2ZrF_6$ nebeneinander zu titrieren, so lässt sich darauf eine von den Unzulänglichkeiten subjektiver Natur weitgehend freie, elektrometrische Titrationsmethode aufbauen.

### a. Versuchsanordnung.

Es wurde eine potentiometrische Titrationsapparatur zusammengestellt. Als Indikatorelektrode diente Antimon; damit lassen sich Messungen über einen weiten pH-Bereich ausführen. Die Potentialsifferenzen gegenüber einer Kalomelvergleichselektrode wurden mit einem Pehavi C von Hartmann und Braun (44) gemessen. Die Antimonelektrode (45,46) wurde vor den Messungen abgeschmirgelt. Für alle Titrationen kamen paraffinierte Gefässe zur Anwendung.

b. Titrationsbeispiele:

Fig. 2 zeigt die Titrationskurve von HCl und von HF. In beiden Fällen erfolgt ein sehr scharfer Potentialsprung.

Fig. 3 stellt die Titration einer Mischung von $H_2SO_4$ und HF mit 0,5-n. NaOH dar. Man erkennt deutlich den Potentialsprung nach Neutralisation der Schwefelsäure. Er lässt sich gut analytisch auswerten.

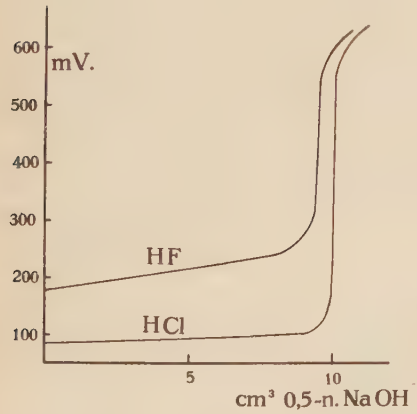



Fig. 2

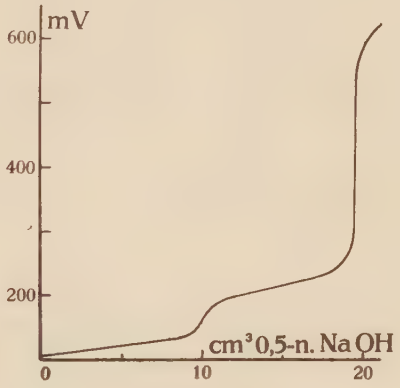



Fig. 3

Titration von $H_2SO_4$ + $H_2ZrF_6$ + HF:

Britton (47) hat gezeigt, dass bei der elektrometrischen Titration von $Zr(SO_4)_2$-Lösungen der Kurvenverlauf wesentlich von demjenigen abweicht, den eine reine Schwefelsäurelösung von der entsprechenden Stärke aufweist. Der NaOH-Verbrauch bis zur Erreichung des Neutralpunktes ist stets zu klein, was darauf zurückzuführen ist, dass der Nieder-

schlag etwas $SO_4$" enthält (siehe S. 13).

Fig. 4 gibt die Titration eines Gemisches von

10,00 $cm^3$ 0,5-n. $H_2SO_4$
46,85 $cm^3$ 0,1-n. HF
5,00 $cm^3$ 0,1-m. $Zr(SO_4)_2$.

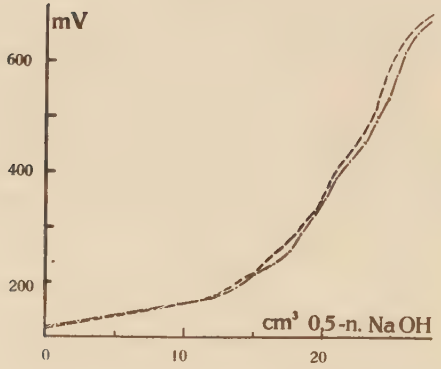



Fig. 4

Ein Sprung, der die Neutralisation der Schwefelsäure anzeigt, ist zwar noch erkennbar, jedoch wesentlich undeutlicher als bei der Titration von $H_2SO_4$ neben HF (Fig. 3). Dagegen ist der Neutralisationssprung der Flussäure vollständig verwischt. Es tritt auch kein Potentialsprung auf, der der Neutralisation des $H_2ZrF_6$ entsprechen würde. Der Kurvenverlauf weist Aehnlichkeit mit demjenigen auf, den Britton (47) bei der Titration von $Zr(SO_4)_2$-Lösungen erhalten hat. Es lässt sich daraus ablesen, dass der $H_2ZrF_6$-Komplex sich bei Alkalizusatz allmählich zersetzt. Auch hier ist am Neutralpunkt die stöchiometrisch geforderte NaOH-Menge nicht ganz erreicht.

c. Resultat.

Die ausgeführten Titrationsversuche zeigen, dass es nicht

gelingt, das Zirkonium durch Bildung des $H_2ZrF_6$-Komplexes elektrometrisch zu bestimmen, da dieser Komplex nicht die nötige Beständigkeit besitzt, um in der Titrationskurve einen feststellbaren Potentialsprung zu verursachen.

## D. Versuche zu einer massanalytischen Bestimmung des Zirkoniums mit seleniger Säure.

Da Zirkonium mit einer ganzen Anzahl von Reagentien schwerlösliche Fällungen gibt, sollte es möglich sein, die eine oder andere Fällung zu einer titrimetrischen Bestimmungsmethode heranzuziehen. Untersuchengen in dieser Richtung hat Axt (48) ausgeführt, der eine massanalytische Bestimmung des Zirkoniums mit Phosphorsäure unter Verwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator versuchte. Das Ergebnis war unbefriedigend.

Moser und Lessning (49) benützen die Arsensäure zu einer massanalytischen Bestinnung des Zirkoniums. Sie fällen dieses als Arseniat, lösen die Fällung in Schwefelsäure auf und destillieren das Arsen nach Zusatz von Hydrazinsulfat, Salzsäure und Natriumbromid ab. Das Destillat wird titriert. Das Verfahren ist recht umständlich und zeitraubend und kommt deshalb wohl nur dann in Frage, wenn es sich um Abtrennung des Zirkoniums von anderen Metallen handelt.

Ein weiteres Reagens, das zu einer massanalytischen Methode herangezogen werden könnte, ist selenige Säure. Selenige Säure ist schon verschiedentlich vorgeschlagen worden zur Fällung von Zirkonium, so z.B. von Nilson (50). James und Smith (51) fällen Zirkoniumselenit in salzsaurer Lösung. Die Säurekonzentration soll 7 % nicht übersteigen. Schwefelsaure Lösungen sind nicht geeignet (52). Simpson und Schumb (53) bemerken, dass bei Anwesenheit von Schwefelsäure die Fällung stark verzögert wird. Die Gegenwart von Alkalisulfat ist ungünstig. Hartmann (54) nimmt die Fällung

in saurer Lösung vor, wobei die Säurekonzentration maximal 0,6-n. für HCL und $H_2SO_4$ (bei Alkalisulfatabwesenheit) betragen soll und mindestens 1 bis 2 stündiges Stehenlassen erforderlich ist.

Alle diese Methoden dienen zur gewichtsanalytischen Bestimmung. Das Zirkonium wird entweder als $ZrO_2$ oder als Zirkoniumselenit bestimmt.

Nach Berg und Teitelbaum (55) kann man Wismut mit seleniger Säure massanalytisch bestimmen. Das in salpetersaurer Lösung mit seleniger Säure gefällte $Bi(SeO_3)_2$ wird abfiltriert und in HCl und Weinsäure gelöst. Das $SeO_3$" wird mit Kaliumjodid zu Selen reduziert und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Veranlasst durch die guten Ergebnisse von Berg und Teitelbaum wurden einige Versuche darüber angestellt, wie weit sich dieses Verfahren auf eine Bestimmung des Zirkoniums übertragen lässt.

Da das Zirkonium in schwefelsäurehaltiger Lösung Komplexe mit dem $SO_4$"-Ion bildet, muss nach Hartmann (46) zur quantitativen Fällung des Zirkonium ein grosser Ueberschuss an seleniger Säure zugesetzt werden, um das Gleichgewicht günstig zu beeinflussen.

a. Fällung von Zirkoniumselenit in salzsaurer Lösung.

$ZrOCl_2$-Lösungen wurden mit Salzsäure verschieden stark angesäuert und mit seleniger Säure im Ueberschuss versetzt. Nach mehrstündigem Stehem wurde in der überstehenden Lösung das nicht gefällte Zirkonium bestimmt. (Tab. 12).

Im Gegensatz zu Angaben von Smith und James, die bis zu einer Konzentration von 1,9-n. HCl vollständige Fällung feststellen , wurden bereits bei 0,9-n. HCl beträchtliche Mengen von Zirkonium nicht mehr gefällt.

Tab. 12

| Konzentration an HCl | $ZrO_2$ angewandt | $ZrO_2$ in Lösung | $ZrO_2$ gefällt (aus Diff. ber.) |
|---|---|---|---|
| 0,57-n. | 0,1173 g | 0,0 g | 100,0 % |
| 0,90-n. | 0,1173 g | 0,0028 g | 97,6 % |
| 1,40-n. | 0,1173 g | 0,0039 g | 96,0 % |
| 2,70-n. | 0,1173 g | 0,0128 g | 90,1 % |

b. Fällung von Zirkoniumselenit in Schwefelsäure.

Die drei in Tab. 13 wiedergegebenen Versuche wurden in gleicher Weise wie oben ausgeführt.

Tab. 13

| Konzentration an HCl | $ZrO_2$ angewandt | $ZrO_2$ in Lösung | $ZrO_2$ gefällt (aus Diff. ber.) |
|---|---|---|---|
| 0,39-n. | 0,1173 g | 0,0 g | 100,0 % |
| 0,55-n. | 0,1173 g | 0,0113 g | 96,2 % |
| 0,69-n. | 0,1173 g | 0,1173 g | 0,0 % |

Diese Ergebnisse machten eine Anwendung dieser Methode fraglich. Trotzdem wurde versucht, einige titrimetrische Bestimmungen in schwach salzsauren Lösungen durchzuführen.

c. Titrationsbeispiele.

Das Zirkonium wurde mit überschüssiger seleniger Säure gefällt und das Ganze in einem Messkolben auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt. Nach dem Absitzen des Selenits wurde in einem aliquoten Teil der Lösung der Ueberschuss der selenigen Säure zurücktitriert. Die Differenz zwischen angewandtem und zurücktitriertem Reagens würde der im Zr-Selenit gebundenen Menge entsprechen, vorausgesetzt, dass sich ein stöchiometrisch zusammengesetzter Niederschlag bildet.

Die jodometrische Bestimmung von $H_2SeO_3$ beruht auf folgender Reaktionsgleichung:

$$6\ H^{\cdot} + SeO_3'' + 4\ J' \longrightarrow Se + 2\ J_2 + 3\ H_2O$$

Somit entsprechen

40 000 $cm^3$ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ 1 Mol $SeO_3''$

und 1 $cm^3$ " " 0,003174 g $SeO_3''$

Es wurden je

5 $cm^3$ $ZrOCl_2$-Löuung

1 $cm^3$ HCl (d - 1,12)

10 $cm^3$ $H_2SeO_3$ (5 % $SeO_2$)

in einem Messkölbchen auf 100 $cm^3$ aufgefüllt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurden je 20 $cm^3$ von der überstehenden klaren Lösung zurücktitriert. (Tab. 11).

Tab. 14

| $ZrO_2$ angew. | $SeO_2$ angew. | $SeO_2$ gef. | $SeO_2$ im Niederschlag | $ZrO_2$ gef. für $Zr(SeO_3)_2$ | $ZrO_2$ gef. für $ZrOSeO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05865g | 0,5000 g | 0,4094 g | 0,0906 g | 0,0503 g | 1,0082 g |
| 0,05865g | 0,5000 g | 0,4186 g | 0,0814 g | 0,0452 g | 0,9034 g |
| 0,05865g | 0,5000 g | 0,4108 g | 0,0892 g | 0,0495 g | 0,9910 g |

Diese Resultate zeigen, dass die Zusammensetzung der Niederschläge stark variiert, selbst bei gleichen Fällungsbedingungen. Von einer massanalytischen Bestimmung mit seleniger Säure muss unter diesen Umständen abgesehen werden.

Einecke und Körnlein (56) haben gezeigt, dass bei der Fällung des Zirkoniums mit Phenylarsinsäure ebenfalls keine Niederschläge konstanter Zusammensetzung erhalten werden können.

## 2. Die Bestimmung des Sulfats.

Es sind zahlreiche Verfahren zur massanalytischen Bestimmung von gebundener Schwefelsäure beschrieben worden. Einige beruhen auf direkter Titration mit Bariumchloridlösung (z.B.57,58). In andern Methoden wird die sulfathaltige Lösung mit überschüssigem $BaCl_2$ versetzt und der Bariumchloridüberschuss mit $K_2CrO_4$ zurücktitriert (vgl. 59,60). Eine weitere Methode beruht auf der Umsetzung von $BaCrO_4$ mit dem $SO_4$". Dadurch wird $CrO_4$" in Freiheit gesetzt, das jodometrisch titriert wird. Das zuletzt genannte Verfahren ist von Andrews (61) ausgearbeitet und in der Folge von Roemer (62) und Holliger (63) modifiziert worden. Den Anforderungen bezüglich Zeitaufwand und Genauigkeit schien die Methode von Andrews - Holliger am besten zu entsprechen, weshalb alle $SO_4$"-Bestimmungen danach durchgeführt wurden.

Das Prinzip dieser massanalytischen Sulfatbestimmung ist folgendes: Eine Aufschlämmung von $BaCrO_4$ (nach Bruhns,64) wird mit Salzsäure gelöst und siedend mit der heissen Sulfatlösung vereinigt. Nach 2- bis 3-minutenlangem Kochen wird mit Ammoniak neutralisiert, vom Niederschlag ($BaSO_4$ + $BaCrO_4$) abfiltriert und im Filtrat das dem $SO_4$" äquivalente $CrO_4$" jodometrisch bestimmt. Die Arbeitsvorschrift von Holliger wurde genau eingehalten.

Der Reaktionsablauf und die Berechnung ergeben sich aus folgendem Schema:

$$BaCrO_4 + SO_4" \longrightarrow BaSO_4 + CrO_4"$$

$$2\ CrO_4" + 6\ J' + 16\ H^{\cdot} \longrightarrow 2\ Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3\ J_2 + 8\ H_2O$$

Somit entspricht

1 $cm^3$ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ $\frac{1}{30\ 000}$ Mol $SO_4$" = 3,202 mg $SO_4$".

Beleganalysen: Tab. 15

| $SO_4$" angewandt | $SO_4$" gefunden | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 0,1976 g | 0,1974 g | - 0,2 | - 0,1 |
| 0 0988 g | 0,0991 g | + 0,3 | + 0,3 |
| 0,0494 g | 0,0495 g | + 0,1 | + 0,2 |

Bestimmung von Sulfat bei Gegenwart von Zirkonium.

Die Sulfatbestimmung bei Anwesenheit von Zirkonium gibt stets beträchtlich zu niedrige Werte. Das ist auf die typische Eigenschaft des Zirkonium-Ions zurückzuführen, in Lösung mit $SO_4$"-Ionen Komplexe zu bilden, die das Sulfat hartnäckig zurückhalten.

Beleganalysen: Tab. 16

| Angewandt | Gefunden | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 5 $cm^3$ $ZrOCl_2$-Lösung = 0,05865 g $ZrO_2$ 10 $cm^3$ $H_2SO_4$ = 0,0988 g $SO_4$" | 0,0855 g $SO_4$" | - 13,3 | - 13,5 |
| 10 $cm^3$ einer Lösung von $Zr(SO_4)_2 + Na_2SO_4$ = 0,144 g $SO_4$" | 0,1311 g $SO_4$" | - 12,9 | - 8,95 |

Es wurde versucht, diesen störenden Einfluss durch Ueberführung des Zirkonium-Ions in den sehr stabilen Komplex $ZrF_6$" zu beseitigen. Der Fluoridzusatz macht sich insofern günstig bemerkbar, als dadurch das Sulfatdefizit verringert wird. Die Resultate sind aber immer noch viel zu niedrig (Tab. 17). Um eine quantitative Erfassung des Sulfats zu gewährleisten, ist eine vorherige Abtrennung des Zirkoniums durch doppelte Fällung unerlässlich. In diesem Falle wer-

den ohne weiteres einwandfreie Resultate erhalten. (Tab.17)

Tab. 17

| Angewandt | Gefunden | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 5 $cm^3$ $ZrOCl_2$-Lösung = 0,05865 g $ZrO_2$<br>10 $cm^3$ NaF-Lösung = 1,0 g NaF<br>10 $cm^3$ $H_2SO_4$ = 0,0988 g $SO_4$" | 0,0912 g $SO_4$" | - 7,6 | - 7,7 |
| 10 $cm^3$ NaF-Lösung = 1,0 g NaF<br>10 $cm^3$ einer Lösung von $Zr(SO_4)_2 + Na_2SO_4$ = 0,144 g $SO_4$" | 0,1374 g $SO_4$" | - 6,6 | - 4,6 |

### 3. Die Bestimmung des Chlorids.

Es wurde versucht, das Chlorid in einer $ZrOCl_2$-Lösung durch direkte Titration mit $AgNO_3$ und Dichlorfluorescein als Indikator zu bestimmen. Es liess sich jedoch kein Umschlag feststellen. Aus diesem Grunde wurden sämtliche Cl'-Bestimmungen mit Lösungen durchgeführt, aus denen zuvor das Zirkonium ausgefällt worden war.

Einige Cl'-Bestimmungen wurden nach der erwähnten Methode ausgeführt. Für die meisten Analysen kam jedoch das bekannte Verfahren nach Volhard zur Anwendung.

### 4. Die Bestimmung von Kalium und Natrium.

Kalium und Natrium wurden stets in den vereinigten Filtraten der doppelten Fällung des Zirkoniums in der üblichen

Weise als Sulfate bestimmt.

Beleganalysen: Tab. 18

| Angewandt | Gefunden | Differenz in mg | Fehler in % |
|---|---|---|---|
| 0,5880 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,1870 g $K^*$ als KOH | 0,1867 g $K^*$ | - 0,3 | - 0,16 |
| 0,3536 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,3551 g $Na_2SO_4$ | 0,3547 g $Na_2SO_4$ | - 0,4 | - 0,11 |
| 0,3536 g $ZrO_2$ als $Zr(SO_4)_2$ 0,1768 g $Na_2SO_4$ | 0,1767 g $Na_2SO_4$ | - 0,1 | - 0,06 |

## 5. Analysen der Ausgangsprodukte.

Als Ausgangsprodukte für die Untersuchungen standen zur Verfügung: Zirkonylnitrat, Zirkonylchlorid, ein $Na_2SO_4$-haltiges Zirkoniumsulfat, sowie Zirkonsand von der Senegalküste.

### A. Analyse des Zirkonylnitrats.

Die grobkörnige Substanz wurde pulverisiert und davon eine Probe eingewogen. Die Substanz ist in Wasser nicht vollständig löslich, es bleibt ein schwerer Bodensatz zurück. Die Lösung ist milchig trüb, was auf kolloid gelöstes $ZrO_2$ zurückzuführen ist. Auch in Salpetersäure und in Königswasser löst sich die Substanz nicht vollständig auf. Die Zusammensetzung berechnet auf $ZrO_2$, $N_2O_5$ ist in Tab. 19, die Zusammensetzung berechnet auf Zirkonylnitrat ist in Tab. 20 wiedergegeben.

Es zeigte sich, dass in diesem technischen Produkt bedeutend

mehr $ZrO_2$ enthalten ist, als der Formel des Zirkonylnitrats entspricht. Das gibt sich übrigens schon aus der glasartigen Beschaffenheit der festen Substanz zu erkennen, sowie aus der Tatsache, dass beim Auflösen in Wasser eine trübe Lösung entsteht und ein Teil ungelöst als Bodensatz zurückbleibt.

Tab. 19

| | |
|---|---|
| $ZrO_2$ | 56,5 % |
| $N_2O_5$ | 23,9 % |
| $H_2O$ aus Diff. | 19,6 % |

Tab. 20

| | |
|---|---|
| $ZrO(NO_3)_2$ | 51,2 % |
| $ZrO_2$ | 29,2 % |
| $H_2O$ aus Diff. | 19,6 % |

## B. Analyse des Zirkonylchlorids.

Im Gegensatz zum Zirkonylnitrat ist das Zirkonylchlorid kristallin und besteht aus kleinen Nadeln. Die Analyse ergibt folgende Zusammensetzung:

Tab. 21

| | Gefunden | Berechnet für $ZrOCl_2.8H_2O$ |
|---|---|---|
| ZrO | 31,7 % | 33,29 % |
| Cl | 20,9 % | 22,05 % |
| $H_2O$ aus Diff. | 47,4 % | 44,66 % |

Das Analysenergebnis stimmt gut auf die Formel $ZrOCl_2.8H_2O$, lediglich der Wassergehalt ist etwas höher, als der Formel entspricht (8,89 $H_2O$).

## C. Analyse eines technischen Zirkoniumsulfats.

Die weisse körnige Substanz wurde auf $ZrO_2$, $SO_3$ und $Na_2O$ geprüft. Tab. 22 gibt die entsprechenden Werte. In Tab. 23 sind die Analysenergebnisse auf $Na_2SO_4$, $Zr(SO_2)_2$ und $ZrO_2$ umgerechnet.

Tab. 22

| | |
|---|---|
| $ZrO_2$ | 33,9 % |
| $SO_3$ | 40,8 % |
| $Na_2O$ | 13,6 % |

Tab. 23

| | |
|---|---|
| $Zr(SO_4)_2$ | 41,2 % |
| $ZrO_2$ | 15,9 % |
| $Na_2SO_4$ | 31,1 % |

## D. Analyse des Zirkonsandes von der Senegalküste.

### Qualitative Zusammensetzung.

Der vorliegende Zirkonsand entstammt den Titan- und Zirkonlagerstätten der Senegalküste. Legoux und Faucheux (7) haben die schweren Sande der Senegalküste einer mineralogischen und chemischen Untersuchung unterzogen und dabei festgestellt, dass es sich hauptsächlich um die beiden Mineralien Ilmenit und Zirkon handelt. Als Begleitmineralien sind vorhanden: Magnetit, Staurolith, Rutil, Disthen und Turmalin.

Nach Ourisson und Pingard (65) ist die mittlere Zusammensetzung dieser Sande (Tab. 24) :

Tab. 24

| | |
|---|---|
| Ilmenit | 70 - 75 % |
| Zirkon | 18 - 24 % |
| Rutil | 1 - 2 % |
| $SiO_2$ | 1 - 3 % |
| Silikate | 2 - 3 % |

Tab. 25

| | |
|---|---|
| Ilmenit | 0,5 % |
| Zirkon | 75 - 85 % |
| Rutil | 5 - 8 % |
| $SiO_2$ | 5 - 8 % |
| Granat | 5 - 8 % |

Das Gemisch der Tab. 24 lässt sich teils magnetisch, teils auf Rütteltischen sehr weitgehend trennen. Tab. 25 gibt die Zusammensetzung nach der magnetischen Trennung.

Die zur Untersuchung vorliegende Probe ist nicht identisch mit dem Produkt, wie es bei der magnetischen Trennung erhalten wird. Es enthält beträchtliche Mengen $CaCO_3$. Der staubfein gemahlene Zirkonsand hat eine dunkle, grau-braune Farbe. Die mikroskopische Untersuchung gibt nichts weiter

zu erkennen, als ein wirres Gemisch der verschiedenartigsten Kristallbruchstücke.

Quantitative Analyse.

Die quantitative Analyse wurde nach der sehr gut ausgearbeiteten Vorschrift von Lundell und Knowles (66) durchgeführt, so wie sie von Moore (67) übernommen worden ist. Dabei wurde folgende Zusammensetzung des Zirkonsandes festgestellt:

Tab. 26

| | |
|---|---|
| $ZrO_2$ | 49,7 % |
| $TiO_2$ | 1,3 % |
| $Fe_2O_3$ | 2,1 % |
| $Al_2O_3$ | 1,4 % |
| $SiO_2$ | 34,7 % |
| CaO | 5,0 % |
| $CO_2$ | 4,3 % |
| $H_2O$ | 2,3 % |

# UEBER REAKTIONEN ZWISCHEN ZIRKONYLSALZEN UND ALKALIHYDROXYDEN.

## 1. Literatur.

Flatt und Walbaum (24) haben Versuche über die Fällung des Zirkoniums aus Zirkonylnitratlösungen mit Kaliumhydroxyd angestellt. Es wurde beobachtet, dass bei Zusatz von 1 Mol KOH auf 1 Mol $ZrO(NO_3)_2$ noch keine Fällung auftritt. Die Fällung beginnt erst, wenn für 6 Mol $ZrO(NO_3)_2$ 7 Mol KOH zugesetzt sind, und ist beendet beim Verhältnis

$$6\ ZrO(NO_3)_2 : 11\ KOH.$$

Dem Bodenkörper, der bei 7 Mol KOH auszufallen beginnt, kommt die Formel $(ZrO)_6(OH)_{11}(NO_3)$ zu. Dieses stark basische Nitrat wandelt sich beim weiteren Zusatz von KOH in das reine Hydroxyd $ZrO(OH)_2$ um. Auf Grund dieser Beobachtung formulierten diese Autoren die Reaktionen zwischen $ZrO(NO_3)_2$ und KOH wie folgt:

$$\text{I.}\quad 6\ ZrO(NO_3)_2 + 7\ KOH \longrightarrow \underset{\text{(löslich)}}{(ZrO)_6(OH)_7(NO_3)_5} + 7\ KNO_3$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{(löslich)}}{(ZrO)_6(OH)_7(NO_3)_5} + 4\ KOH \longrightarrow \underset{\text{(unlöslich)}}{(ZrO)_6(OH)_{11}NO_3} + 4\ KNO_3$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{(unlöslich)}}{(ZrO)_6(OH)_{11}NO_3} + KOH \longrightarrow \underset{\text{(unlöslich)}}{6\ ZrO(OH)_2} + KNO_3$$

## 2. Eigene Versuche.

Im Anschluss an diese Feststellungen von Flatt und Walbaum wurden die Umsetzungen von $ZrOCl_2$ mit KOH studiert.

## A. Ausführung der Versuche.

Das Prinzip dieser Untersuchungen war folgendes: Abgemessene Mengen einer Zirkonylchloridlösung wurden mit steigenden Mengen Kaliumhydroxyd versetzt. Die Mischungen wurden in Messkölbchen auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt und während mehreren Wochen unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurden Bodenkörper und Lösung getrennt und analysiert.

### a. Ausgangslösungen.

Die $ZrOCl_2$-Lösung wurde hergestellt durch Auflösen von 35 g $ZrOCl_2.8H_2O$ in 1 Liter $H_2O$, sodass eine 0,1-m. Lösung entstand. Die Analyse ergab folgende Konzentrationen:

0,09572-m. $ZrO^{\cdot\cdot}$

0,1919-n. $Cl'$

somit $ZrO^{\cdot\cdot} : Cl' = 1 : 2{,}005$ .

Der geringfügige $Cl'$-Ueberschuss wurde für die Berechnungen nicht berücksichtigt.

Die benützte KOH-Lösung war 0,0995-n.

### b. Versuchsanordnung.

Es wurden 12 Versuche angesetzt. Die Ansätze sind der Tabelle 27 zu entnehmen.

Versuche 1 und 2: 30 $cm^3$ $ZrOCl_2$-Lösung wurden mit 47,86, bezw. 57,43 $cm^3$ KOH-Lösung versetzt, sodass eine starke Hydroxydfällung entstand. Nach Zusatz von weiteren 20 $cm^3$ $ZrOCl_2$-Lösung wurde auf 250 $cm^3$ aufgefüllt. In diesen beiden Versuchen sollte untersucht werden , ob sich das durch überschüssiges KOH gefällte Zirkoniumhydroxyd in $ZrOCl_2$ wieder löst.

Versuche 3 bis 5: Je 50 $cm^3$ $ZrOCl_2$-Lösung wurden unter untensivem Rühren tropfenweise mit 67,00, bezw. 76,58, bezw.

86,15 $cm^3$ KOH versetzt. Dadurch sollte, im Gegensatz zu den beiden ersten Versuchen, jede vorzeitige Zirkoniumfällung durch lokalen KOH-Ueberschuss verhindert werden.

Versuche 6 bis 12: Bei diesen Versuchen konnte das im Ueberschuss verwendete KOH ohne besondere Massnahmen zu der $ZrOCl_2$-Lösung gegeben werden.

c. Beobachtungen unmittelbar nach dem Ansatz.

Bei den Versuchen 1 und 2 ($ZrOCl_2$ : KOH = 1 : 1, bezw. 1 : 1,2) ist eine starke, voluminöse Fällung vorhanden.

Versuch 3 (Zr : K = 1 : 1,4): Die Lösung ist stark opaleszierend, lässt jedoch keine Ausfällung erkennen.

Versuch 4 (Zr : K = 1 : 1,6): Die Lösung ist ebenfalls stark opaleszierend, und ein Teil des Zirkoniums ist bereits als voluminöser Niederschlag vorhanden.

Versuche 5 bis 12: Alles Zirkonium scheint ausgefällt zu sein. Die überstehenden Lösungen sind klar.

d. Versuchsdauer.

Die Versuche 1 bis 9 wurden während 9 Wochen stehen gelassen und alle 2 bis 3 Tage gut durchgeschüttelt.

Die Versuche 10 bis 12 wurden während 14 Tagen der gleichen Behandlung unterworfen.

Die Niederschläge hatten also reichlich Zeit, sich mit den Lösungen umzusetzen.

e. Beobachtungen vor dem Verarbeiten.

Bei Versuch 1 hat sich die starke Fällung bis auf einen sehr geringen Bodensatz wieder aufgelöst. Auch bei Versuch 2 ist der grösste Teil der anfangs gebildeten Fällung wieder in Lösung gegangen.

Bei Versuch 3 hat sich beim Stehen eine Fällung ausgeschie-

den. Die Niederschlagsmenge ist jedoch geringer als bei Versuch 2.

Bei Versuch 4 ist die Fällung verstärkt.

Bei den übrigen Versuchen ist keine Veränderung erkennbar.

f. Analysen.

Lösung und Niederschlag wurden in ein tariertes Zentrifugenglas gebracht und zentrifugiert. Die klare Lösung wurde abgegossen. Durch Zurückwägen von Glas + Niederschlag ergab sich das Gewicht des Bodenkörpers mit der zurückgehaltenen Mutterlauge. Der Rückstand wurde in $HNO_3$ gelöst und analysiert. Es wurden bestimmt: $ZrO_2$, $Cl'$, $K^{\cdot}$. In der dekantierten Lösung wurden ermittelt: $ZrO_2$, $Cl'$, $K^{\cdot}$, $OH'$. Das $ZrO_2$ wurde durch doppelte Fällung mit $NH_3$ abgetrennt, geglüht und als $ZrO_2$ gewogen. Im Filtrat der $ZrO_2$-Fällung wurde das Kalium als $K_2SO_4$ bestimmt. Das $Cl'$ wurde ebenfalls im Filtrat der $ZrO_2$-Fällung titrimetrisch nach Volhard ermittelt. In den Lösungen der Versuche 6 bis 12 wurde das überschüssige KOH durch 0,1-n. HCl zurücktitriert.

## B. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 28 zusammengestellt. Alle Angaben sind in Milliäquivalenten wiedergegeben ($\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{g}$ = 1 Aequivalent).

In allen Versuchen beträgt die eingesetzte $ZrO_2$-Menge

0,588 g = 4,786 Millimol $ZrO_2$ = 9,592 Milliäquivalente $\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{2}$.

Die abzentrifugierten Bodenkörper halten sehr beträchtliche Mengen Mutterlauge zurück. Die Versuche 5 bis 12, in denen alles Zirkonium gefällt ist, geben abzentrifugierte Niederschläge im Gewicht von 17 bis 28 g; sie sind also 30 bis 50 mal schwerer als das $ZrO_2$ der festen Phase.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der festen Phase ist es

nicht zulässig, den Niederschlag durch Auswaschen von Mutterlauge zu befreien, da diese Operation Veränderungen der festen Phase nach sich ziehen kann. Man muss daher die Bodenkörperzusammensetzung indirekt bestimmen. Hiefür stehen zur Verfügung:

1. ein rechnerisches Auswertungsverfahren.
2. ein graphisches Auswertungsverfahren.

a. Rechnerische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Im Versuch 4 beträgt das Gewicht von Bodenkörper + Mutterlauge 20,9 g. In dieser Masse wurden 0,430 g $ZrO_2$ gefunden. Da die Lösung nur sehr wenig Zr enthält, kann als Bodenkörpergewicht annähernd 0,43 g angenommen werden, wobei allerdings das im Bodenkörper gebundene Wasser und das mitgefällte Chlorid unberücksichtigt bleiben. Somit beträgt das Gewicht der Mutterlauge:

$$20{,}9 - 0{,}4 = 20{,}5 \text{ g}.$$

Man hat nun von den Analysenwerten, die für Bodenkörper Mutterlauge erhalten wurden, diejenige Menge von $\frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$, $Cl'$ und $K^{\bullet}$ abzuziehen, die sich in 20,5 g (= 20,5 $cm^3$) Lösung befinden, um den Gehalt an $\frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$, $Cl'$ und $K^{\bullet}$ der reinen festen Phase zu finden.

Der reine Bodenkörper enthält daher:

$$7{,}00 - \frac{20{,}5 \cdot 2{,}73}{250} = 6{,}776 \text{ Milliäquivalente } \frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$$

$$1{,}776 - \frac{20{,}5 \cdot 8{,}52}{250} = 1{,}078 \text{ " } Cl'$$

$$0{,}622 - \frac{20{,}5 \cdot 7{,}66}{250} = 0 \text{ " } K^{\bullet}$$

Das Verhältnis $\frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$ : $Cl'$ beträgt also annähernd 6 : 1.

Die Berechnung der Bodenkörperzusammensetzng in Versuch 3 kann wegen der sehr geringen Menge gefällter Substanz kein genaues Resultat ergeben. Immerhin ist festzustellen, dass auch hier Chlorid im Bodenkörper ist.

Aus dem Wert des Versuchs 4 ergibt sich die Formel des

Bodenkörpers wie folgt:

$(ZrO)_3(OH)_5Cl(nH_2O)$, bezw. $5ZrO_2.ZrOCl_2.n'H_2O$ .

Beim unvollständigen Ausfällen des Zirkoniums durch Kalilauge entsteht also ein stark basisches Chlorid.

In den Versuchen 7 bis 12 war das Zirkonylchlorid mit überschüssiger Kalilauge versetzt worden. Durch Rücktitration des nicht verbrauchten KOH in der abgetrennten klaren Lösung konnte festgestellt werden, dass pro Mol $ZrOCl_2$ etwas mehr als 2 Mol KOH verbraucht worden sind. Ferner findet man in der Lösung die Gesamtmenge des angewandten Chlorids. Man leitet daraus ab, dass der Bodenkörper in diesen Fällen kein Chlorid, dagegen aber KOH enthält. Die rechnerische Ermittlung sei für Versuch 12 als Beispiel durchgeführt.

Ermittlung des mitgefällten $K^{\bullet}$:

Das Gewicht von Bodenkörper + Mutterlauge beträgt im Versuch 12 17,35 g. Davon wird das gefundene $ZrO_2$ (0,5911 g) abgezogen, um das Gewicht der am Bodenkörper haftenden Mutterlauge zu erhalten. Dieses beträgt somit:

$$17{,}35 - 0{,}59 = 16{,}76 \text{ g} .$$

Die Kaliumbestimmung in Bodenkörper + Mutterlauge ergab 4,268 Milliäquivalente. Davon ist das in der Mutterlauge enthaltene $K^{\bullet}$, $\frac{16{,}76 \cdot 46{,}72}{250} = 3{,}13$ Milliäq., abzuziehen. Es sind also im reinen Bodenkörper

$$4{,}268 - 3{,}13 = 1{,}13_8 \text{ Milliäq. } K^{\bullet}$$

enthalten, oder auf 1 $\frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$

$$\frac{1{,}138}{9{,}582} = 0{,}11_9 \text{ Milliäq. } K^{\bullet}.$$

Ermittlung des mitgefällten $OH'$ aus der $OH'$-Bilanz:

Noch einfacher lässt sich der KOH-Gehalt der Niederschläge aus der $OH'$-Bilanz berechnen. Diese gibt zugleich Auskunft darüber, ob im Niederschlag $Cl'$ enthalten ist.

Beim Versuch 12 gingen in die Reaktion ein: 47,86 Milliäquivalente $OH'$. In der Lösung wurde das unverbrauchte $OH'$ gefunden zu 37,16 Milliäq. Die Fällung beanspruchte deshalb

$$47{,}86 - 37{,}16 = 10{,}70 \text{ Milliäq. } OH'.$$

Als $OH'$-Konsument war einzig vorhanden das im Bodenkörper zu 9,582 Milliäq. ermittelte $\frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$. Ein Vergleich der beiden Werte zeigt, dass eine Unterbilanz in Bezug auf das $OH'$ von

$$10{,}70 - 9{,}882 = 1{,}124 \text{ Milliäq.}$$

vorliegt.

Auf 1 $\frac{ZrO^{\bullet\bullet}}{2}$ sind somit $\frac{1{,}12}{9{,}582} = 0{,}11_7$ Milliäq. $OH'$ zuviel vom Niederschlag verbraucht worden.

Tabelle 27 gibt für die Versuche 7 bis 12 die analog berechneten Werte für den Mehrverbrauch an KOH. Auf 1 $\frac{ZrO}{2}$ OH enthielt der Bodenkörper folgende Mengen zusätzliches KOH:

Tab. 27

| | Mitgefälltes KOH | | |
|---|---|---|---|
| Versuch | aus $K^{\bullet}$-Gehalt berechnet | aus $OH'$-Bilanz berechnet | Mittel |
| 7 | $0{,}04_0$ | $0{,}02_2$ | $0{,}03_1$ |
| 8 | $0{,}07_0$ | $0{,}07_2$ | $0{,}07_1$ |
| 9 | $0{,}10_0$ | $0{,}08_7$ | $0{,}09_4$ |
| 10 | $0{,}09_8$ | $0{,}09_3$ | $0{,}09_6$ |
| 11 | $0{,}10_1$ | $0{,}12_6$ | $0{,}11_3$ |
| 12 | $0{,}11_9$ | $0{,}11_7$ | $0{,}11_8$ |

Berücksichtigt man, dass die Werte der Kolonnen 2 und 3 dieser Tabelle als Differenzen relativ grosser Beträge erhalten werden, so ist die Uebereinstimmung der Wertepaare durchaus gut.

b. Graphische Methode zur Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Zur Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse reziproker

Salzpaare benützt man mit Vorteil das Löslichkeitsquadrat von Jänecke. Die bekannte Restmethode gestattet hier in einfacher Weise die Bestimmung der Zusammensetzung von Bodenkörpern, die nicht mutterlaugefrei erhalten werden können.

Dieses Verfahren eignet sich auch zum Studium der Fällungsreaktionen zwischen Salzen und Basen (68).

Man kann das System $\frac{ZrO}{2}^{\bullet\bullet}$ - $K^{\bullet}$ - $Cl'$ - $OH'$ als reziprokes Salzpaar betrachten. Die Ecken des Löslichkeitsdiagramms sind die darstellenden Punkte der Komponenten $ZrOCl_2$, KCl, KOH und $ZrO(OH)_2$.

Man trägt nun in bekannter Weise die darstellenden Punkte der Ansätze, der Lösungen und der mutterlaugehaltigen festen Phasen in das Diagramm ein und zwar:
als horizontale Koordinate p das Aequivalentverhältnis

$$\frac{K^{\bullet}}{K^{\bullet} + \frac{ZrO}{2}^{\bullet\bullet}},$$

als vertikale Koordinate q das Aequivalentverhältnis

$$\frac{OH'}{OH' + Cl'}.$$

Fig. 5 gibt das Diagramm, aus dem folgende Einzelheiten zu entnehmen sind.

1. Alle Ansätze (Mischungen von $ZrOCl_2$ und KOH) liegen auf der Diagonalen AC.
2. Für alle Versuche liegen die darstellenden Punkte von Ansatz, Lösung und mutterlaugehaltigem Bodenkörper auf einer Geraden.
3. Die Schnittpunkte dieser Geraden mit der Randlinien AD und CD geben die darstellenden Punkte für die Zusammensetzung der reinen festen Phasen. (Das allerdings nur unter der Bedingung, dass die feste Phase nicht $K^{\bullet}$ und $Cl'$ gleichzeitig enthält).
4. Die Gerade des Versuches 4 schneidet die Randlinie AD

Tabelle 28

| | Ansatz in 250 cm³ | | | | Endlösung auf 250 cm³ berechnet | | | | Niederschlag + Mutterlauge | | | | Feste Phase berechnet | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{2}$ | Cl' | KOH | $\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{2}$ : KOH | $\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{2}$ | Cl' | K· | OH' | Gewicht g | $\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{2}$ | Cl' | K· | $\frac{ZrO^{\cdot\cdot}}{2}$ | Cl' | K· | OH' |
| 1 | 9,572 | 9,572 | 4,786 | 1:0,5 | 9,38 | 9,40 | 4,64 | | 0,95 | 0,05 | 0,08 | 0,08 | | | | |
| 2 | 9,572 | 9,572 | 5,742 | 1:0,6 | 8,64 | 9,46 | 5,66 | | 3,95 | 1,04 | 0,18 | 0,14 | 0,90 | 0,03 | | |
| 3 | 9,572 | 9,572 | 6,700 | 1:0,7 | 9,12 | 9,58 | 6,74 | | 3,70 | 0,69 | 0,18 | 0,13 | 0,55 | 0,04 | | |
| 4 | 9,572 | 9,572 | 7,658 | 1;0,8 | 2,73 | 8,52 | 7,66 | | 20,90 | 7,00 | 1,78 | 0,62 | 6,77 | 1,08 | | |
| 5 | 9,572 | 9,572 | 8,616 | 1:0,9 | | 8,54 | 8,30 | | 21,70 | 9,48 | 1,61 | 0,74 | 9,48 | 0,87 | | |
| 6 | 9,572 | 9,572 | 9,572 | 1:1,0 | | 9,12 | 9,44 | 0,26 | 22,10 | 9,50 | 0,96 | 0,78 | 9,50 | 0,16 | | |
| 7 | 9,572 | 9,572 | 10,53 | 1:1,1 | | 9,42 | 10,08 | 0,75 | 27,30 | 9,57 | 1,05 | 1,46 | 9,57 | 0,02 | 0,04 | 0,02 |
| 8 | 9,572 | 9,572 | 11,49 | 1:1,2 | | 9,52 | 10,78 | 1,25 | 27,90 | 9,57 | 1,21 | 2,02 | 9,57 | | 0,07 | 0,07 |
| 9 | 9,572 | 9,572 | 14,35 | 1:1,5 | | 9,48 | 13,46 | 3,94 | 25,50 | 9,57 | 1,13 | 2,30 | 9,57 | | 0,10 | 0,09 |
| 10 | 9,572 | 9,572 | 19,11 | 1:2,0 | | 9,58 | 18,36 | 8,74 | 20,35 | 9,53 | 0,76 | 2,21 | 9,53 | | 0,10 | 0,09 |
| 11 | 9,572 | 9,572 | 28,72 | 1:3,0 | | 9,55 | 27,74 | 17,96 | 17,20 | 9,55 | 0,63 | 2,80 | 9,55 | | 0,10 | 0,13 |
| 12 | 9,572 | 9,572 | 47,86 | 1:5,0 | | 9,52 | 46,72 | 37,76 | 17,35 | 9,58 | 0,63 | 4,27 | 9,58 | | 0,12 | 0,12 |

auf der q-Koordinate 0,84; die hier auftretende feste Phase enthält also $OH'$ und $Cl'$ im Verhältnis 5 : 1 und ihre Formel muss daher sein:

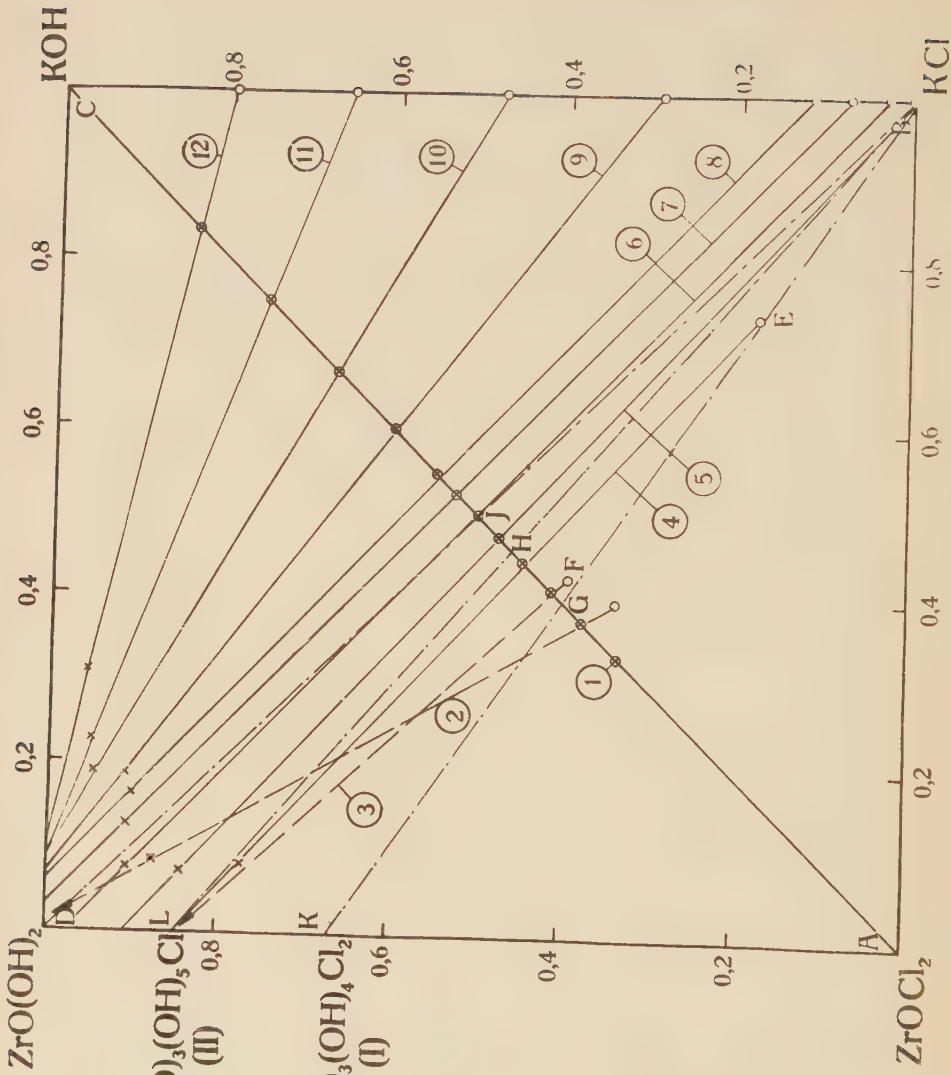
$$(ZrO)_3(OH)_5Cl_1 \cdot (nH_2O) \ .$$

Tabelle 29

| Versuch | Ausgangs-mischung | | Endlösung | | Niederschlag +Mutterlauge | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | p | q | p | q | p | q |
| 1 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 0,333 |
| 2 | 0,374 | 0,374 | 0,396 | 0,338 | 0,078 | 0,878 |
| 3 | 0,411 | 0,411 | 0,425 | 0,395 | | |
| 4 | 0,444 | 0,444 | 0,737 | 0,177 | 0,082 | 0,771 |
| 5 | 0,473 | 0,473 | 1,000 | 0,000 | 0,072 | 0,843 |
| 6 | 0,500 | 0,500 | 1,000 | 0,029 | 0,076 | 0,906 |
| 7 | 0,523 | 0,523 | 1,000 | 0,073 | 0,132 | 0,905 |
| 8 | 0,545 | 0,545 | 1,000 | 0,116 | 0,174 | 0,906 |
| 9 | 0,599 | 0,599 | 1,000 | 0,294 | 0,194 | 0,905 |
| 10 | 0,677 | 0,677 | 1,000 | 0,479 | 0,188 | 0,947 |
| 11 | 0,750 | 0,750 | 1,000 | 0,656 | 0,227 | 0,949 |
| 12 | 0,834 | 0,834 | 1,000 | 0,796 | 0,308 | 0,955 |

Fig. 5 gibt die graphische Darstellung der in Tabelle 29 wiedergegebenen Werte.

5. Die Lösung von Versuch 4 enthält neben KCl ein lösliches basisches Zirkoniumchlorid. Man findet die Zusammensetzung des letzteren, indem man die Gerade durch die darstellenden Punkte von KCl (B) und von Lösung aus Versuch 4 (E) bis zur Randlinie AD verlängert. Der Schnittpunkt F




⊗ Ausgangslösung ○ Endlösung × Bodenkörper + Mutterlauge

Fig. 5

liegt bei der q-Koordinate 0,67. Daraus ergibt sich für die in Lösung verbliebene Zirkoniumverbindung die Formel: $(ZrO)_3(OH)_4Cl_2$, bezw. $2ZrO_2.ZrOCl_2$, bezw. $Zr_3O_5Cl_2$ .

6. In den Versuchen 5 und 6 schneiden die Geraden die Randlinie AD zwischen den darstellenden Punkten von $ZrO(OH)_2$ und $(ZrO)_3(OH)_5Cl$ . Der Bodenkörper besteht aus einem Gemisch dieser beiden festen Phasen.
7. In den Versuchen 7 bis 12 gehen die Geraden nicht durch D, sondern schneiden die Randlinie CD. Bei Anwesenheit von überschüssigem KOH besteht die feste Phase also nicht aus reinem $ZrO(OH)_2$, sondern sie enthält ausserdem noch etwas KOH.

## 3. Diskussion.

Aus den gewonnenen Versuchsergebnissen lässt sich der Reaktionsablauf beim Behandeln von $ZrOCl_2$-Lösungen mit verdünntem Kaliumhydroxyd ableiten.

In Fig. 6 ist die gefällte Zirkoniummenge in Funktion des KOH-Zusatzes dargestellt. Die Gerade durch die Punkte 3 und 4 schneidet die Abszisse bei $1,3_8$ Aeq. KOH. Bei diesem KOH-Zusatz setzt also die Fällung ein.

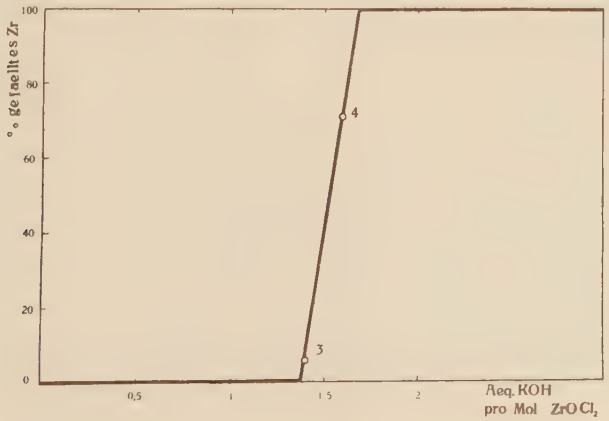



Fig. 6

Der Schnittpunkt der Geraden mit der Horizontalen für 100 %-ige Fällung liegt bei $1{,}6_9$ Aeq. KOH. Bei diesem Punkte ist die Fällung beendet.

Daraus ist zu schliessen, dass bis zum Beginn der Fällung folgende Reaktion abläuft:

(1) $3\ ZrOCl_2 + 4\ KOH \longrightarrow \underset{\text{I (löslich)}}{(ZrO)_3(OH)_4Cl_2} + 4\ KCl$

Man kann annehmen, dass das $Cl^-$-Ion an der Reaktion nicht beteiligt ist und somit das basische Kation $(ZrO)_3(OH)_4^{\bullet\bullet}$ gebildet wird. Immerhin wäre denkbar, dass chloridhaltige Ionen entstehen, z.B. $(ZrO)_3(OH)_4Cl^{\bullet}$.

Durch Zusatz von weiteren Mengen KOH entsteht eine Fällung, die bei 5 KOH für 3 $ZrOCl_2$ beendet ist. Die Fällung ist daher wie folgt zu formulieren:

(2) $\underset{\text{I (löslich)}}{(ZrO)_3(OH)_4Cl_2} + KOH \longrightarrow \underset{\text{II (unlösl.)}}{(ZrO)_3(OH)_5Cl} + KCl$

Die Reaktionen (1) und (2) geben zusammen

(1+2) $3\ ZrOCl_2 + 5\ KOH \longrightarrow \underset{\text{II (unlösl.)}}{(ZrO)_3(OH)_5Cl} + 5\ KCl$

Gibt man mehr KOH zu, so wird das $Cl'$ des Niederschlags durch $OH'$ ausgetauscht, und es entsteht das Hydroxyd.

(3) $\underset{\text{II (unlösl.)}}{(ZrO)_3(OH)_5Cl} + KOH \longrightarrow \underset{\text{III (unlösl.)}}{3\ ZrO(OH)_2} + KCl$

(1), (2) und (3) geben

1+2+3) $ZrOCl_2 + 2\ KOH \longrightarrow ZrO(OH)_2 + 2\ KCl$

Ein Ueberschuss des KOH in der Lösung wirkt sich dahin aus, dass im Niederschlag KOH eingeschlossen wird, wie aus den Versuchen 7 bis 12 hervorgeht. Die im Niederschlag enthaltenen KOH-Mengen sind klein (Tab. 27) und steigen mit zunehmendem KOH-Ueberschuss langsam an (Fig. 7).

Daraus darf geschlossen werden, dass keine Kaliumzirkonat-

bildung stattfindet. Vielmehr ist eine Adsorption kleiner Mengen von KOH an $ZrO(OH)_2$ anzunehmen. Aehnliche Adsorptionserscheinungen hat van Bemmelen (69) beschrieben, der die Adsorption von Alkalihydroxyden an Zinnsäure untersuchte. Eine Zirkonatbildung in wässerigen Lösungen ist übrigens durch Arbeiten von Löffler (70) sowie von Hjortdahl (71) unwahrscheinlich gemacht worden. Diese Autoren haben eine weitgehende hydrolytische Zersetzung von Alkalizirkonaten in Wasser festgestellt.

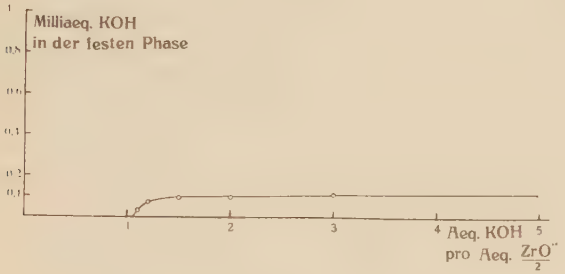



Fig. 7

Im Löslichkeitsquadrat (Fig. 5) lassen sich folgende Tatsachen ablesen:

1. Bei zunehmendem Alkalihydroxydzusatz zu $ZrOCl_2$ wandert der darstellende Punkt des Ansatzes längs der Diagonalen AC. Im Teilstück AG bildet sich gemäss Gleichung (1) die lösliche Verbindung I.
2. Im Teilstück GH findet nach Gleichung (2) die Fällung der unlöslichen Verbindung II aus dem löslichen Salz I statt. G (Schnittpunkt von BEFK mit AD) ist Anfangspunkt, H (Schnittpunkt von BL mit AC) ist Endpunkt der Fällung.
3. Längs des Teilstückes HJ vollzieht sich nach der Gleichung (3) die Umwandlung der Fällung II in $ZrO(OH)_2$.
4. Im Teilstück JC lässt sich eine Adsorption von KOH an $ZrO(OH)_2$ feststellen.

5. In Abweichung der aufgestellten Reaktionsgleichungen ist der Bodenkörper von Versuch 6 ($ZrOCl_2$ : KOH = 1 : 2) merklich chloridhaltig. Diese Erscheinung ist auf den Umstand zurückzuführen, dass gegen den Endpunkt hin die Umsetzung gemäss Gleichung (3) nur äusserst langsam vor sich geht infolge einer gleichzeitigen Verarmung an Salz II im Bodenkörper und an $OH'$ in der Lösung. Ein kleiner KOH-Ueberschuss genügt, um die Umwandlung von II in $ZrO(OH)_2$ in kurzer Zeit herbeizuführen (Versuch 7).
6. Der Versuch 2 nimmt eine Ausnahmestellung ein, die durch die Art des Ansatzes bedingt ist (siehe Versuchsanordnung Seite 35, Versuche 1 und 2). Während die Hydroxydfällung bei Versuch 1 praktisch restlos durch das zugefügte $ZrOCl_2$ unter Bildung der Verbindung I in Lösung gebracht wurde, ist dies bei Versuch 2 nur unvollständig der Fall. Der Grund dafür muss ähnlich wie bei Versuch 6 in einer starken Verarmung der Lösung an $ZrOCl_2$ und einer deshalb zu kurzen Umsetzungszeit gesucht werden.
7. Dass der Bodenkörper vom Versuch 2 nicht mit der Lösung im Gleichgewicht steht, geht übrigens noch aus folgendem hervor. Zieht man in Fig. 5 die Verbindungslinie vom darstellenden Punkt der Endlösung zu dem des Ansatzes, so zielt die Verlängerung dieser Linie ziemlich genau auf D hin; d.h. der Bodenkörper besteht aus reinem Hydroxyd, was durch die Art des Ansatzes zu erwarten war. Im Gegensatz dazu zielt die Verbindungslinie im Versuch 3 — in welchem die geringe Menge des Niederschlages allerdings keine genaue Analyse erlaubte — ziemlich genau auf Punkt L. Der Bodenkörper besteht in diesem Versuch also aus Salz II. Somit wird auch durch diese beiden Versuche das aufgestellte Reaktionsschema bestätigt.

Es ist schon mehrfach auf die Tatsache hingewiesen worden, dass beim stufenweisen Zusatz von Alkalihydroxyden zu Salzen mehrwertiger Kationen einerseits unter Zusammenlagerung

basische Kationen entstehen, ohne dass Fällung eintritt, und andrerseits basische Niederschläge auftreten. Die bei den Zirkonylsalzen beobachteten Erscheinungen zeigen deshalb nichts Ungewöhnliches.

So ist von Treadwell (72) darauf hingewiesen worden, dass bei der Fällung von Aluminiumhydroxyd stets damit zu rechnen ist, dass einige Prozente basisches Salz mit in den Niederschlag gehen.

Treadwell und Zürcher (73) haben gezeigt, dass in basischen Aluminiumsalzlösungen das Kation $AlO^{\bullet}$ auftritt. Bei der Neutralisation dieses Kations mit Lauge wird zunächst das dimere, einwertige Kation $OHAl_2O_2^{\bullet}$ gebildet, das mit mehr Lauge ein Hydroxyd gibt. Dieses ist in der Lauge viermal schwerer löslich als gewöhnliches Aluminiumhydroxyd.

Jolibois und Bossuet (74) haben darauf hingewiesen, dass Uranylnitrat beim Behandeln mit wenig Alkalihydroxyd zuerst die lösliche Verbindung $UO_2(OH)\,NO_3$ liefert:

$$UO_2^{\bullet\bullet} + OH' \longrightarrow UO_2(OH)^{\bullet}$$

Eine Fällung tritt erst auf, wenn mehr als 1 Mol Alkalihydroxyd pro 1 Mol $UO_2(NO_3)_2$ zugesetzt ist.

Nach Flatt und Hess (68) enthält die Lösung das trimere Kation $(UO_2)_3(OH)_3^{\bullet\bullet\bullet}$. Dieses gibt beim Zusatz von KOH — im Gegensatz zu den Zirkonylverbindungen — eine Fällung des Kaliumuranates $K_2U_7O_{22}$. Bei weiterer Zugabe von KOH wird dieses Salz in das basischere Kaliumuranat $K_4U_5O_{17}$ übergeführt.

# DAS SYSTEM $ZrO_2$ - $SO_3$ - $H_2O$ BEI 25°.

## 1. Literatur.

Eine Zusammenstellung der älteren Literatur über Zirkoniumsulfate ist von Hauser (75) gegeben worden. Man sieht daraus, dass eine ganze Reihe von Zirkoniumsulfaten beschrieben worden sind. Die Angaben sind zum Teil widersprechend; auf jeden Fall ist es unmöglich, aus den Angaben dieser Literatur ein befriedigendes Bild über die Bedingungen der Entstehung und Existenz dieser Salze zu gewinnen.

Hauser hat durch seine sorgfältigen und systematischen Untersuchungen zur Abklärung der recht verwickelten Verhältnisse viel beigetragen. Er hat gezeigt, dass sich verdünnte Zirkoniumsulfatlösungen unter Abscheidung basischer Salze zersetzen (76,77), wobei vor allem ein Salz auftritt, dem er die Formel $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$ zuschrieb. Konzentrierte Lösungen stehen mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper im Gleichgewicht. In schwefelsauren Lösungen mit mehr als 60 % $SO_3$ tritt bei 40° ein saures Salz als Bodenkörper auf, dem Hauser die Formel $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ erteilt hat. In Lösungen mit weniger als 60 % $SO_3$ ist $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper vorhanden.

Herstellung und Eigenschaften des oben erwähnten basischen Zirkoniumsulfats werden von Hauser und Herzfeld (78) beschrieben. Ein vollständiges Löslichkeitsdiagramm für wässerige Lösungen von $Zr(SO_4)_2$ und Schwefelsäure wird von Hauser für die Temperatur von 39,5° gegeben.

Chauvenet untersuchte zahlreiche Kombinationen zwischen Schwefelsäure und Zirkoniumoxyd (79), um die Entstehungs-

bedingungen der auftretenden festen Phasen, sowie deren Zusammensetzung abzuklären. Wegen der Unlöslichkeit vieler Verbindungen führt er Dichtebestimmungen aus und schliesst aus Unstetigkeiten der Dichteänderung auf Aenderung der Bodenkörperzusammensetzung. Dabei glaubt er, die Existenz von 6 verschiedenen Zirkoniumsulfaten festgestellt zu haben. Chauvenet (80) gibt für die gefundenen Verbindungen Konstitutionsformeln an.

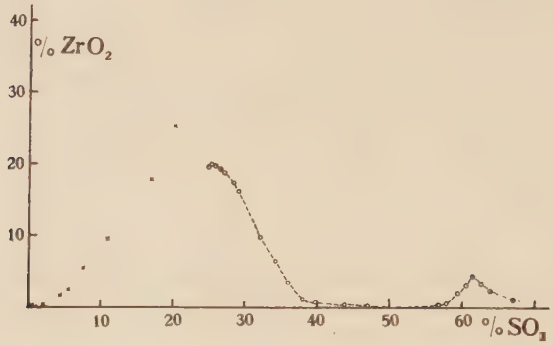
Nach Falinski (81) kommt dem sauren Sulfat die Formel $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ zu, während Hauser den Wassergehalt mit 1, bezw. 3 Mol angab. Falinski findet ferner, dass das Verhältnis im basisches Salz nicht 4 ZrO : 3 $SO_3$ ist, wie Hauser mitgeteilt hat, sondern 7 $ZrO_2$ : 5 $SO_3$. Weiter hat Falinski (82) Untersuchungen über das basische Gebiet des Systems $ZrO_2$-$SO_3$-$H_2O$ angestellt. Sie erreichte eine Anreicherung der Lösungen an $ZrO_2$ durch Dialyse.

Eine Zusammenstellung der Löslichkeitsangaben von Hauser und Falinski gibt zu erkennen, das's in der Kenntnis des vollständigen Systems $ZrO_2$- $SO_3$- $H_2O$ eine Lücke besteht. Hauser hat seine Löslichkeitsbestimmungen auf das saure Gebiet beschränkt und nur Lösungen mit über 25,5 % Gesamt-$SO_3$ erhalten, während Falinski im basischen Gebiet mit dialysierten Zirkoniumsulfatlösungen nicht über eine $SO_3$-Konzentration von 20 % hinauskam. Die Angaben beider Autoren sind in Fig. 8 zusammengestellt.

## 2. Eigene Untersuchungen.

Um die Möglichkeiten der technischen Gewinnung von Zirkoniumsulfat beurteilen zu können, ist es erwünscht, die Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur zu kennen. In einigen Kontrollbestimmungen sollte festgestellt werden, ob die Löslichkeitsangaben von Hauser für 39,5° auch für

gewöhnliche Temperatur brauchbar sind.




Falinski Hauser

Fig. 8

A. Kontrollbestimmungen.

Es wurden zwei Lösungen angesetzt, die nach Gleichgewichtseinstellung die Werte der Kolonne A in Tabelle 29 hätten erreichen müssen, sofern die Löslichkeit bei 25° annähernd mit den Angaben von Hauser für 39,5° übereinstimmen würde.

Tab. 30

| A Angaben nach Hauser für 39,5° | | B Kontrollbestimmungen für 25° | |
|---|---|---|---|
| % $ZrO_2$ | % $SO_3$ | % $ZrO_2$ | % $SO_3$ |
| 19,6 | 26,2 | 18,47 | 24,7 |
| 13,6 | 30,4 | 7,52 | 26,0 |

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Löslichkeitszahlen, die bei 25° erhalten wurden, ganz beträchtlich von denen abweichen, die Hauser für 39,5° angibt.

Das Auffallendste ist wohl die Tatsache, dass der Kontrollversuch für 25° bei 26 % $SO_3$ einen Gehalt an $ZrO_2$ von 7,52 %

ergab, während Hauser für eine Lösung mit 26,2 % $SO_3$ einen $ZrO_2$-Gehalt von 19,6 % feststellte. Das macht für dieselbe $SO_3$-Konzentration eine Differenz des $ZrO_2$-Gehaltes von 12 %.

Da die gewonnenen Versuchsergebnisse ganz wesentlich von den Werten für 39,5° abwichen, wurde es unternommen, das Löslichkeitsdiagramm des Systems

$$ZrO_2 - SO_3 - H_2O$$

für 25° aufzustellen.

## B. Technik der Löslichkeitsbestimmungen.

### a. Prinzipielles.

Wie schon Hauser festgestellt hat, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Bodenkörper in Systemen mit Zirkoniumsulfaten sehr langsam. Das ist nicht allein auf eine geringe Keimbildungsgeschwindigkeit, sondern auch auf ein langsames Kristallwachstum zurückzuführen. Ferner spielen sich wahrscheinlich noch Umsetzungen zwischen verschiedenen Formen des gelösten Stoffes ab, die an der Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung beteiligt sind. Besonders langsam sind die Kristallisations- und Auflösungsvorgänge bei der Gleichgewichtsbildung zwischen basischen Salzen und schwach sauren Lösungen. Letztere können oft tage-, ja wochenlang klar bleiben, bis plötzlich ohne äusserlich erkennbare Gründe die Kristallisation einsetzt. Hydrolytische Zersetzungen ziehen sich meist über Wochen hin, bis das Gleichgewicht erreicht ist.

Bei derartigen Dauerversuchen ist ständiges Rühren Bedingung. Dadurch kann verhindert werden, dass sich die Niederschläge als festhaftende Krusten an den Gefässwandungen absetzen, wie dies von Hauser geschildert wird. Sodann wird durch die Bewegung die Gefahr einer nur scheinbaren Bildung

eines Gleichgewichts auf ein Minimun reduziert.

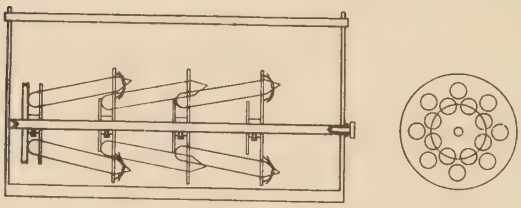
Die lange Dauer der einzelnen Versuche erfordert die Konstruktion eines zweckmässigen Rührwerks, das folgenden Anforderungen gerecht werden muss:

1. Grosses Fassungsvermögen für zahlreiche Proben auf möglichst kleinem Raum, da das Ganze in einem Thermostaten unterzubringen ist.
2. Es muss für gute Durchmischung von Lösung und Bodenkörper gesorgt werden.
3. Der bewegliche Teil des Rührwerkes samt den Sättigungsgefässen muss gut ausbalanciert sein.

Eine Rührvorrichtung, die diesen Bedingungen entspricht,ist für die vorliegenden Untersuchungen konstruiert worden. Sie hat sich gut bewährt.

b. Rührvorrichtung.

Das Wesentliche ist aus den Fig. 9 und 10 zu entnehmen. Die Vorrichtung setzt sich zusammen aus einem Rahmengestell mit Achsenlagern, wovon das eine mit Stellschraube regulierbar



1:10

Fig. 9

ist, und aus einem beweglichen Teil bestehend aus Achse, Antriebscheibe und einer Anzahl verstellbarer Lochscheiben. Das Ganze ist aus Messing angefertigt. Einzig die Lager bestehen aus rostfreiem Stahl, da sich Messinglager rasch abnützen würden.

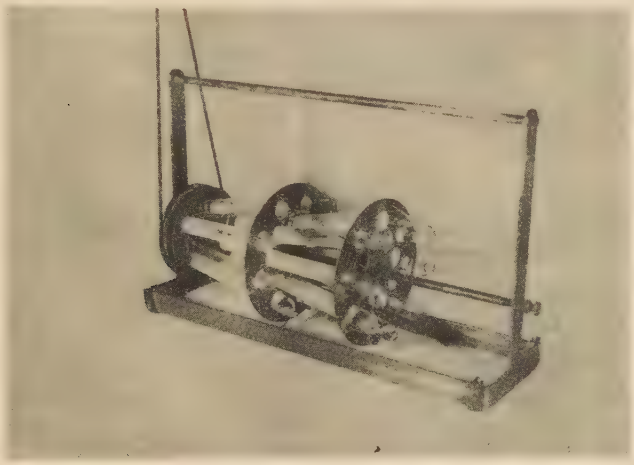


Fig. 10

Zur Befestigung der Sättigungsgefässe sind am äusseren Lochkranz der grossen Scheiben bei jeder Oeffnung je zwei kleine Haken eingelötet. Mit Gummiringen können die Gläser in der in Fig. 9 angedeuteten Weise befestigt werden. Der elastische Zug sorgt für festen Sitz.

c. Thermostat.

Zur Aufnahme des oben beschriebenen Rührwerkes war ein geräumiger Thermostat erfo derlich, der zwecks guter Raumausnützung rechteckig gewählt wurde.

Dimensionen: Höhe 28 cm
Breite 40 cm
Länge 60 cm

Zur Heizung dient ein gewundenes Glasrohr von 100 cm Länge

und 18 mm Durchmesser, das mit 10 %-iger Kaliumkarbonat-lösung gefüllt ist. In diese tauchen zwei Kohleelektroden, die über ein Relais an das Wechselstromnetz (220 Volt) angeschlossen sind. Dieses Relais wird durch einen Thermoregulator und 10 Volt Gleichspannung gesteuert. Fig. 11 zeigt das Schaltschema. Der sehr empfindliche Thermoregulator sorgt dafür, dass die Temperatur auf $25^{\circ} \pm 0{,}02^{\circ}$ eingestellt bleibt.

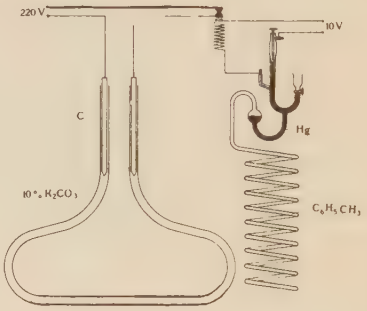



Fig. 11

d. Ansatz.

Die Versuchslösungen wurden stets in Reagensgläsern eingeschmolzen. Auf Grund früherer Untersuchungen war bekannt, dass Kautschuk- und eingeschliffene Glasstopfen keinen absolut dichten Verschluss gewährleisten. Die Gläser wurden mit verschiedenfarbigen Kautschukringen gekennzeichnet.

e. Analyse.

Die Lösungen wurden meist durch Absitzenlassen vom Bodenkörper befreit. Wenn dies nicht gelang, so wurde das Gemisch in einer kleinen Winkelzentrifuge zentrifugiert. Ein Teil der klaren Lösung wurde mit einer Wägepipette abpipettiert, gewogen und in einem Messkölbchen auf 100 $cm^3$ verdünnt.

Die Bodenkörper wurden teils auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, teils abzentrifugiert und in beiden Fällen in einer Handpresse möglichst weitgehend von der Mutterlauge befreit. Nach guter Durchmischung wurde eine Probe zur Analyse eingewogen.

## C. Herstellung der reinen Ausgangsprodukte.

### a. Herstellung von $Zr(SO_4)_2.4H_2O$.

Eine $ZrOCl_2$-Lösung, enthaltend $\frac{1}{2}$ Mol $ZrOCl_2$, wurde mit $1\frac{1}{2}$ Mol $H_2SO_4$ auf dem Wasserbad zur vollständigen Verdrängung der Salzsäure eingedampft, bis die Schwefelsäure die Dichte 1,5 erreichte. Das entspricht einem Gehalt an $H_2SO_4$ von 59 %, bei welcher Konzentration das Zirkoniumsulfat fast unlöslich ist.

Das Kristallisat wurde auf einer Glasnutsche abgesaugt, sodann mit Schwefelsäure von der Dichte 1,5 und hierauf mit Alkohol mehrmals ausgewaschen und bei 80° getrocknet. Das so gewaschene Produkt wurde umkristallisiert, indem es mit wenig Wasser gelöst und langsam mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Dichte 1,5 versetzt wurde. Dann wurde mit einer kleinen Probe festen Salzes geimpft und das Zirkoniumsulfat unter Rühren im Verlaufe einiger Stunden auskristallisiert. Das Kristallisat wurde erneut gewaschen und getrocknet wie oben angegeben.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Tab. 31

| | Gefunden | | Berechnet für $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $ZrO_2$ | Glührückstand | 34,8 % | |
| | mit $NH_3$ gefällt | 34,6 % | |
| | Mittel | 34,7 % | 34,7 % |
| $SO_3$ | Volumetrisch | 44,75% | 45,05% |
| $H_2O$ | aus Diff.ber. | 20,55% | 20,25% |

Somit entfallen auf 1 $ZrO_2$ 1,98 $SO_3$ und 4,04 $H_2O$ in guter Uebereinstimmung mit der Formel

$$Zr(SO_4)_2.4H_2O\ .$$

In der Folge wurden jeweils 800 g $ZrOCl_2.8H_2O$ auf einmal verarbeitet. Die Ausbeute bezogen auf $ZrO_2$ betrug ca. 95 %.

Die Zirkoniumrückstände wurden gesammelt. Von Zeit zu Zeit wurden sie durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure auf Zirkoniumsulfat verarbeitet. So konnte das Zirkonium fast vollständig zurückgewonnen werden.

b. Herstellung von wasserfreiem $Zr(SO_4)_2$.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes von $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ betrug der Wasserverlust nach 7-stündigem Trocknen bei 200° 15,4 %. Das entspricht 3 Mol $H_2O$. Das vierte Mol Wasser ging erst nach mehrstündigem Trocknen bei 230° weg. Deshalb wurde das $Zr(SO_4)_2$ durch mehrstündiges Erhitzen auf über 240° hergestellt.

51,5 g $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ wurden 4 Stunden auf 240° erhitzt. Der Wasserverlust betrug 10,26 g = 19,9 %. Der theoretische Wassergehalt von $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ ist 20,25 %.

Das wasserfreie Zirkoniumsulfat löst sich in Wasser unter starker Erwärmung leicht auf.

c. Herstellung von Zirkoniumhydroxyd.

Bei der Herstellung einer kleinen Portion $ZrO(OH)_2$ aus $ZrOCl_2.8H_2O$ durch Fällung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss wurde die Feststellung gemacht, dass das Zirkoniumhydroxyd auch durch tagelanges Auswaschen mit dest. Wasser nicht chlorfrei erhalten werden kann. Im Waschwasser war Chlorid stets nachweisbar. Das so gefällte Zirkoniumhydroxyd enthält also Chlorid, das sehr stark gebunden ist und nur äusserst langsam hydrolytisch abgespalten wird. Um möglichst reines Zirkoniumhydroxyd zu erhalten (83), ist es also nötig, die Fällung unter Bedingungen vorzunehmen, die eine Mitfällung von Chlorid verhindern.

500 g $ZrOCl_2.8H_2O$ wurden in 3 Liter heissem Wasser gelöst

und unter Umrühren langsam zu einer heissen Lösung von 70 g $NH_3$ in 2 Liter Wasser gegeben. Es entstand eine voluminöse Fällung, die in 3 Portionen in einem 20-Liter-Stutzen bis zur Chlorfreiheit dekantiert wurde.

Das Hydroxyd wurde schliesslich in Form eines dickflüssigen Breis, der bei kräftigem Schütteln gute Durchmischung gestattet, in eine Flasche abgefüllt. Der $ZrO_2$-Gehalt betrug 7,35 %.

d. Herstellung des basischen Salzes.

100 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ wurden in 5 Liter $H_2O$ gelöst. Diese Lösung wurde in den Thermostat gesetzt und gerührt. Erst nach 3 Tagen begann sich die Lösung schwach zu trüben infolge einer Ausscheidung von feinen Nädelchen. Im Laufe von 2 Tagen wurde die Fällung sichtlich stärker. Die Ausscheidung wurde während weiteren 3 Tagen vervollständigt. Der grösste Teil wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet. Die Analyse ergab: (Tab. 32, Kolonne A)

Tab.32

| | A | B |
|---|---|---|
| $ZrO_2$ | 47,3 % | 48,4 % |
| $SO_3$ | 21,8 % | 22,25% |
| $ZrO_2 : SO_3$ | 2,156 | 2,172 |
| $ZrO_2:SO_3$ berechnet für $7ZrO_2 \cdot 5SO_3$ | 2,156 | |

Spätere Ansätze wurden stets mit einer kleinen Probe geimpft, was sofortigen Beginn der sehr langsamen Kristallisation zur Folge hatte.

Ein weiterer Ansatz gab ein Produkt, das nach Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen bei 40° folgende Zusammensetzung aufwies (Tabelle 32, Kolonne B).

Der Wassergehalt hatte bei verschiedenen Proben nicht genau

den gleichen Wert, trotzdem sie unter möglichst gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Er wurde später mit einer indirekten Methode für den reinen Bodenkörper ermittelt.

Die Ausbeute bezogen auf $ZrO_2$ betrug ungefähr 70 %.

## D. Das saure Gebiet des Systems.

Es ist zweckmässig, das System $ZrO_2$-$SO_3$-$H_2O$ in zwei Teilsysteme zu zerlegen.

Das "saure Gebiet" soll so definiert sein, dass in diesem sowohl die Lösungen, wie auch die zugehörigen Bodenkörper pro 1 Mol $ZrO_2$ mindestens 2 Mol $SO_3$ enthalten. Man kann daher die Ansätze für die Löslichkeitsbestimmungen aus den 3 Komponenten Zirkoniumsulfat, Schwefelsäure und Wasser zusammenstellen.

Das "basische Gebiet" soll diejenigen Fälle umfassen, in denen die Lösungen und Bodenkörper auf 1 Mol $ZrO_2$ höchstens 2 Mol $SO_3$ enthalten.

Es ergeben sich daraus die Teilsysteme

$$Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O \quad \text{(saures Gebiet)}$$

und

$$Zr(SO_4)_2 - ZrO_2 - H_2O \quad \text{(basisches Gebiet)}$$

Es sei jetzt schon darauf hingewiesen, dass es Lösungen gibt, die dem sauren Gebiet zuzuordnen sind und die mit basischen Bodenkörpern im Gleichgewicht stehen. Die Unterteilung erfolgt nur aus praktischen Gründen und hat keine prinzipielle Bedeutung.

### a. Ansätze zur Löslichkeitsbestimmung im sauren Gebiet.

Wählt man Mischungen von $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, Schwefelsäure und Wasser, die ihre darstellenden Punkte im Gebiet der Uebersättigung im Diagramm von Hauser haben, so kann mit Bestimmtheit erwartet werden, dass aus derartigen Mischungen bei

25° feste Salze zur Ausscheidung gelangen.

In einer Versuchsserie wurde zuerst eine wässerige Zirkoniumsulfatlösung hergestellt. Proben dieser Lösung wurden dann mit wechselnden Mengen $H_2SO_4$ versetzt und im zugeschmolzenen Rohr im Thermostat ins Gleichgewicht gebracht.

Eine zweite Reihe wurde angesetzt durch Zugabe wechselnder Wassermengen zu einer bestimmten Mischung von $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und Schwefelsäure.

Schliesslich wurden verschiedene Einzelbestimmungen ausgeführt, die durch Einwage der drei Komponenten $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, konz. $H_2SO_4$ und $H_2O$ angesetzt wurden.

b. Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 33 gibt die Ansätze (approximative Werte) und die Zusammensetzung der Lösungen in

g $ZrO_2$, g $SO_3$, g $H_2O$ pro 100 g Lösung,

sowie in einigen Fällen die Zusammensetzung der mutterlaugehaltigen Bodenkörper.

In Fig. 12 sind diese Werte graphisch wiedergegeben.

Nach der Restmethode ergibt sich, dass von 25 bis 64 % $SO_3$ als Bodenkörper das neutrale Salz $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ auftritt. Bei höherem $SO_3$-Gehalt liegt

$$Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$$

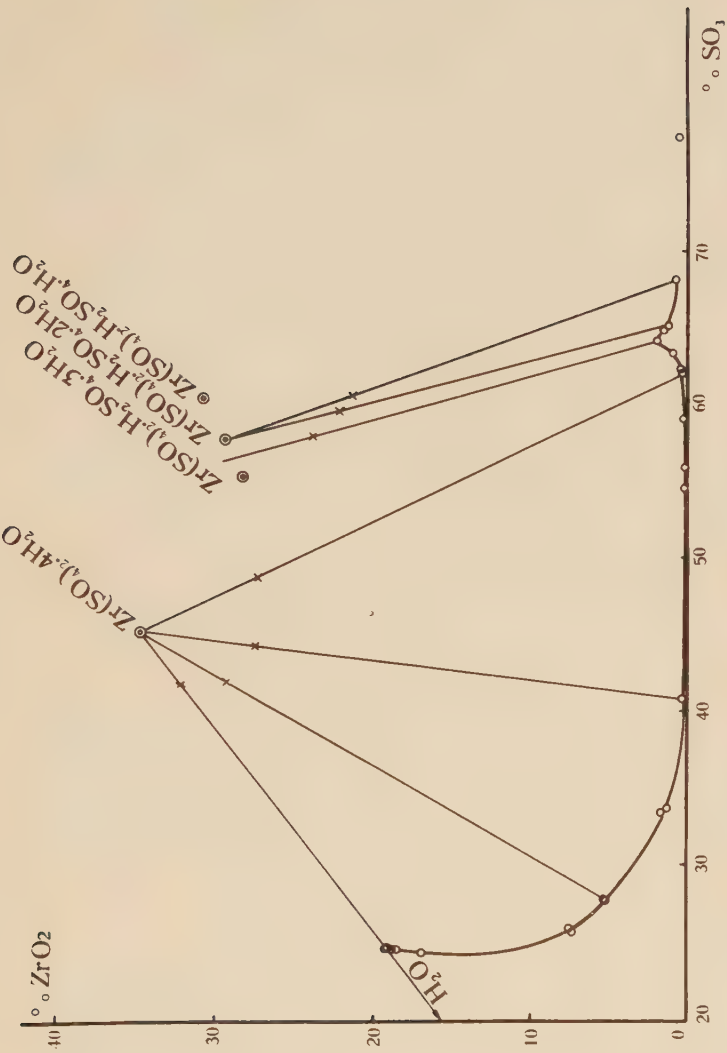
als Bodenkörper vor.

In den Versuchen 8, 11 und 14 wurde das Gleichgewicht aus durch Erwärmen übersättigten Lösungen erreicht, in den übrigen durch Sättigung der ursprünglich ungesättigten Lösungen.

Tabelle 33

| | | Ansatz | | | Lösung | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Tage | $ZrO_2$ % | $SO_3$ % | $H_2O$ % | $ZrO_2$ % | $SO_3$ % | $H_2O$ % | $ZrO_2$ % | $SO_3$ % | $H_2O$ % |
| 1 | 24 | 25,0 | 32,5 | 42,5 | 19,2 | 24,7 | 56,1 | | | |
| 2 | 16 | 25,0 | 32,5 | 42,5 | 19,05 | 24,8 | 56,15 | 32,1 | 41,7 | 26,2 |
| 3 | 30 | 22,0 | 29,6 | 48,4 | 18,78 | 24,74 | 56,48 | | | |
| 4 | 74 | 22,0 | 29,6 | 48,4 | 18,47 | 24,7 | 56,83 | | | |
| 5 | 24 | 20,5 | 29,8 | 49,7 | 16,85 | 24,52 | 58,63 | | | |
| 6 | 30 | 16,1 | 32,0 | 51,9 | 7,23 | 25,78 | 66,99 | | | |
| 7 | 74 | 16,1 | 32,0 | 51,9 | 7,52 | 26,0 | 66,48 | | | |
| 8 | 31 | 17,0 | 35,0 | 48,0 | 5,37 | 27,94 | 66,69 | | | |
| 9 | 96 | 17,0 | 35,0 | 48,0 | 5,12 | 27,85 | 67,03 | 29,3 | 41,85 | 28,85 |
| 10 | 24 | | | | 1,50 | 33,5 | 65,0 | | | |
| 11 | 40 | 12,5 | 38,5 | 49,0 | 1,08 | 33,7 | 65,22 | | | |
| 12 | 63 | | | | 0,22 | 40,8 | 58,98 | 27,6 | 44,2 | 28,2 |
| 13 | 54 | 7,5 | 52,0 | 40,5 | 0,02 | 54,6 | 45,38 | | | |
| 14 | 16 | | | | 0,09 | 55,9 | 44,01 | | | |
| 15 | 53 | 8,0 | 55,8 | 36,2 | 0,16 | 59,15 | 40,69 | | | |
| 16 | 64 | 8,4 | 58,0 | 33,6 | 0,22 | 62,1 | 37,68 | 27,4 | 48,6 | 24,0 |
| 17 | 16 | 5,0 | 60,3 | 34,7 | 0,30 | 62,4 | 37,3 | | | |
| 18 | 16 | 8,6 | 59,4 | 32,0 | 0,98 | 63,4 | 35,62 | | | |
| 19 | 16 | 4,0 | 63,8 | 32,2 | 1,95 | 64,2 | 33,85 | 23,94 | 57,8 | 18,26 |
| 20 | 64 | 9,0 | 62,5 | 28,5 | 1,43 | 64,9 | 33,67 | | | |
| 21 | 16 | 9,0 | 63,0 | 28,0 | 1,24 | 65,2 | 33,56 | 22,17 | 59,45 | 18,38 |
| 22 | 16 | 3,0 | 68,0 | 29,0 | 0,71 | 68,2 | 31,09 | 21,41 | 60,43 | 18,16 |
| 23 | 16 | 3,0 | 77,0 | 20,0 | 0,40 | 77,5 | 22,1 | | | |

In den Versuchen 1 bis 18 tritt als Bodenkörper $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ auf. Die Lösungen 20,21 und 22 sind an $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ gesättigt.




oGesättigte Lösungen  xBodenkörper + Mutterlauge

Fig. 12

## E. Das basische Gebiet des Systems.

Hauser hat festgestellt, dass beim Stehen von verdünnten Zirkoniumsulfatlösungen sich ein definiertes Salz abscheidet. Während er diesem Salz die Zusammensetzung $4ZrO_2.3SO_3.15H_2O$ zuschrieb, hat Falinski in erneuten Untersuchungen die Formel $7ZrO_2.5SO_3.29{,}5 \pm 0{,}5\ H_2O$ angegeben.

Bei der hydrolytischen Zersetzung von Zirkoniumsulfat unter Abscheidung des basischen Salzes entstehen Lösungen, die mehr als 2 $SO_3$ für 1 gelöstes Mol $ZrO_2$ enthalten und die somit in das saure Gebiet gehören, worauf bereits hingewiesen worden ist.

Im sauren Gebiet liegen also drei Kurvenäste, wie in Fig. 13 schematisch dargestellt ist. Die Kurvenstücke EF und FG sind bereits eingehend diskutiert worden; sie gehören den festen Phasen

$$Zr(SO_4)_2.4H_2O \quad \text{und}$$
$$Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.2H_2O$$

an. Das Kurvenstück AB entspricht der festen Phase

$$7ZrO_2.5SO_3.29H_2O\ ,$$

deren darstellender Punkt im basischen Gebiet liegt.

Es handelt sich vorerst darum, die genaue Lage des Kurvenstückes AB experimentell festzulegen. Man kann hiefür ver-

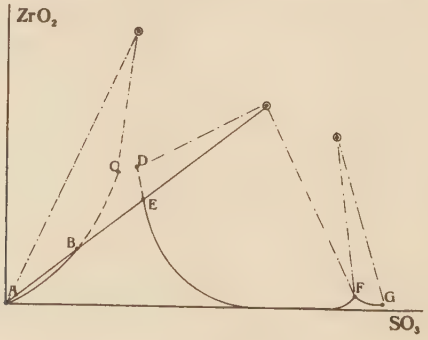



Fig. 13

dünnte wässerige Lösungen des Salzes $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ der Hydrolyse überlassen. Dabei entstehen das basische Salz als Bodenkörper und saure Lösungen, die an diesem Salz gesättigt sind.

Der Punkt B ist nicht der Abschluss des Kurvenstückes AB, sondern dieses tritt an dieser Stelle kontinuierlich in das basische Teilstück ein. Die Aufgabe besteht nun darin, das Teilstück BC zu ermitteln.

Dasselbe gilt für die Kurve EF, die ebenfalls in das basische Gebiet eintritt (Kurvenstück DE).

Um Lösungen auf den Kurvenstücken BC und DE zu erhalten, genügen zum Ansatz Zirkoniumsulfat und Wasser nicht mehr. Es muss eine basische Komponente zugefügt werden.

Zur Gewinnung von basischen Ansatzkomponenten wurden folgende Wege eingeschlagen:

a. Entfernung von $H_2SO_4$ aus Zirkoniumsulfatlösungen mit Hilfe von $BaCO_3$ oder $PbCO_3$.

Eine Vergrösserung des Verhältnisses $ZrO_2 : SO_3$, das in Lösungen von Zirkoniumsulfat 0,5 beträgt, kann dadurch erreicht werden, dass ein Teil der gebundenen Schwefelsäure durch Neutralisation und Ausfällung entfernt wird. Hiezu können mit Vorteil $BaCO_3$ und $PbCO_3$ verwendet werden.

$$Zr(SO_4)_2 + BaCO_3 \longrightarrow \underset{\text{(lösl.)}}{ZrOSO_4} + \underset{\text{(unlösl.)}}{BaCO_4} + \underset{\text{(flüchtig)}}{CO_2}$$

Von gesättigten wässerigen Zirkoniumsulfatlösungen ausgehend, gelangt man so in das Gebiet der ungesättigten Lösungen zwischen den Kurvenästen BC und DE (Fig. 13). Solche Lösungen ergeben bei erneuter Sättigung mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ Punkte auf der Kurve DE.

Behandlung mit $BaCO_3$:

Eine gesättigte Zirkoniumsulfatlösung, enthaltend 33 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, wurde unter intensivem Umrühren langsam mit 3,66 g $BaCO_3$ versetzt. Die $BaCO_3$-Menge war so berechnet, dass 10 % des vorhandenen $SO_3$ als $BaSO_4$ ausgefällt wurde.

Das gebildete $BaSO_4$ wurde abzentrifugiert. Die opaleszierende Lösung wurde mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ gesättigt und zur Gleichgewichtseinstellung in den Thermostat gesetzt (Versuch Nr. 47).

Behandlung mit $PbCO_3$:

41 $cm^3$ einer gesättigten Zirkoniumsulfatlösung, enthaltend 33 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ wurden mit 9 g $PbCO_3$ versetzt zur Neutralisation von ca. 20 % des vorhandenen $SO_3$. In gleicher Weise wie oben wird das $PbCO_3$ abzentrifugiert, die trübe Lösung erneut mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ gesättigt und in den Thermostat eingesetzt (Versuch Nr. 48).

Die mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:

Tab. 34

| Versuch | % $ZrO_2$ | % $SO_3$ |
|---|---|---|
| 47 | 21,4 | 24,8 |
| 48 | 22,0 | 24,8 |

Da in der Gegend des Punktes E diese Kurve sehr steil verläuft, bleibt der $SO_3$-Gehalt fast konstant, während der $ZrO_2$-Gehalt grösser wird.

Eine weitergehende Anreicherung von $ZrO_2$ auf diesem Wege schien nicht zweckmässig, da infolge zunehmender Viskosität der Lösungen die Abtrennung des äusserst fein verteilten Ba- oder Pb-Sulfats Schwierigkeiten verursacht.

**b.Elektrolyse von gesättigten Zirkoniumsulfatlösungen.**

Ruer (84) hat festgestellt, dass in v e r d ü n n t e n Zirkoniumsulfatlösungen das Zirkonium grösstenteils an die Anode wandert. Er nimmt an , dass bei Anwesenheit von $SO_4$" das Zirkonium mit dem $SO_4$" zusammen als Anion in Lösung ist:

$$Zr(SO_4)_2 + H_2O \longrightarrow ZrOSO_4.SO_4" + 2\,H^{\cdot}$$

Wäre diese Annahme auch für konzentrierte Zirkoniumsulfatlösungen richtig, so könnte man durch Elektrolyse keine Aenderung des Verhältnisses $ZrO_2$: $SO_3$ erreichen.

Eine gesättigte Zirkoniumsulfatlösung wurde als Kathodenflüssigkeit in einen Tonzylinder von ca. 40 $cm^3$ Inhalt gebracht, der von schwach angesäuertem Wasser als Anodenflüssigkeit umgeben war. Als Elektroden dienten Platindrahtnetze. Die Aenderung der Schwefelsäurekonzentration in der Anodenflüssigkeit wurde durch Titration von je 0,5 $cm^3$ dieser Flüssigkeit mit 0,1-n. NaOH gemessen. (Tab. 35)

Tab. 35

| | Versuch 45 | Versuch 46 |
|---|---|---|
| | Stromstärke 3 Amp. | Stromstärke 4 Amp. |
| Dauer in Minuten | NaOH-Verbrauch | NaOH-Verbrauch |
| 0 | 0,18 $cm^3$ | 0,2 $cm^3$ |
| 20 | 0,28 " | |
| 40 | 0,38 " | |
| 75 | 0,53 " | |
| 90 | 0,58 " | 0,65 " |
| 150 | 1,13 " | |
| 180 | | 1,4 " |
| 210 | 1,62 " | |
| 300 | 1,98 " | 2,46 " |
| 360 | | 2,5 " |

Die Elektrolyse wurde bei einer Stromstärke von 3, bezw. 4 Amp. durchgeführt. Während zu Beginn der Elektrolyse sich kein Zirkonium in der Anodenflüssigkeit befand, war gegen das Ende bei der Neutralisation mit NaOH deutlich das Ausfallen von $ZrO(OH)_2$ festzustellen.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Kathodenflüssigkeit mit festem $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ versetzt und zur Gleichgewichtseinstellung in den Thermostat gebracht. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Tab. 36

| Versuch | % $ZrO_2$ | % $SO_3$ |
|---|---|---|
| 45 | 21,76 | 24,5 |
| 46 | 24,05 | 24,9 |

Auch bei diesen Versuchen fand eine beträchtliche Anreicherung an $ZrO_2$ statt, die mit einem deutlich wahrnehmbaren Ansteigen der Viskosität verbunden war.

c. Mischungen von $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und $Zr(SO_4)_2$ mit $ZrO(OH)_2$.

Eine weitere Möglichkeit, in das basische Gebiet zu gelangen, ergibt sich durch Herstellung von Gemischen aus Zirkoniumsulfat und Zirkoniumhydroxyd. Es wurden eine Anzahl Versuche durch Mischen der 7,35 %-igen $ZrO(OH)_2$-Paste (siehe Seite 58) mit festem $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ angesetzt. Es zeigte sich, dass es zwar gelingt, dadurch die Kurvenstücke AB und EF etwas zu verlängern, aber nicht genügend, um die Vereinigung der beiden Aeste zu erreichen. (Versuche Nr. 7 bis 10)

Durch Mischungen der 10,2 %-igen Paste mit wasserfreiem $Zr(SO_4)_2$ gelingt es, noch etwas weiter in das basische Gebiet vorzudringen. Die 10,2 %-ige Paste ist nicht flüssig und hat butterähnliche Festigkeit. Beim Zusammenmischen mit festem wasserfreiem $Zr(SO_4)_2$ bildet sich jedoch ein Brei, der sich immer mehr verflüssigt, bis schliesslich, nach tagelangem

Rühren im Thermostat, eine schwach opaleszierende oder klare Lösung entsteht (Versuche Nr. 34 und 35). Da es jedoch nicht möglich ist, eine an $ZrO(OH)_2$ reichere Paste herzustellen, und da sich teilweise entwässertes $ZrO(OH)_2$ nur unvollständig löst, musste als weitere Ansatzkomponente das basische Salz $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ herangezogen werden.

d. Mischungen von $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ und $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Es wurden Gemische des basischen Salzes mit $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ hergestellt; dann wurde soviel Wasser zugefügt, bis der im Diagramm für den Ansatz gewählte Ausgangspunkt erreicht war. Da das Salz $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ äusserst schwerlöslich ist, sind lange Umsetzungszeiten erforderlich (zum Teil mehrere Monate).

Mit diesen Mischungen war es möglich, sehr weit in das basische Gebiet zu gelangen. Es wurden Lösungen mit einem Gehalt von 32 bis 34 % $ZrO_2$ erhalten, die sich durch ihre ausserordentlich hohe Viskosität auszeichneten.

Es sei erwähnt, dass Falinski durch Dialyse von wässerigen Lösungen des neutralen Salzes $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ eine Anreicherung an $ZrO_2$ erzielt hat. Dabei wurden hochviskose Lösungen erhalten, die beim Trocknen zu einer glasartigen Masse erstarrten.

e. Zusammenstellung der für die Ansätze benützten Verfahren.

Versuche 24 bis 27: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + H_2O$

" 28 und 29: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + H_2O$ + 7,35 %-ige $ZrO(OH)_2$-Paste

" 30 bis 33: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ + 7,35 %-ige $ZrO(OH)_2$-Paste

" 34 und 35: $Zr(SO_4)_2$ + 10,2 %-ige $ZrO(OH)_2$-Paste

" 36 bis 44; $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O + 7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O + H_2O$

" 45 und 46: Elektrolyse von ges. $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$-Lösg.

" 47 und 48: Ges. $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$-Lösg. $BaCO_3$, bezw. $PbCO_3$.

f. Analysenergebnisse.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen sind in Tab. 37 zusammengefasst. Fig. 14 gibt die dazugehörende graphische Darstellung.

In den Versuchen 24 bis 31, 36 bis 38 und 44 ist als Bodenkörper $7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$ vorhanden.

In den Versuchen 33, 41 bis 43, 45 bis 48 liegt $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ als Bodenkörper vor.

Die Lösungen der Versuche 32, 34, 35 und 40 sind an diesen beiden Bodenkörpern nicht gesättigt.

Die Zusammensetzung des Bodenkörpers bei Versuch 39 ist nicht bekannt.

g. Zusammensetzung des basischen Salzes.

Bei der Herstellung des basischen Salzes wurde festgestellt, dass der Wassergehalt etwas variierte (siehe Seite 59). Schon Hauser machte die Beobachtung, dass der Wassergehalt von den Bedingungen beim Trocknen abhängig ist. So nahm er zuerst für das basische Salz die Formel $4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ an, die er später in $4ZrO_2.3SO_3.15H_2O$ abänderte.

Falinski hat festgestellt, unter Anwendung der Restmethode, dass die Zusammensetzung des basischen Salzes nicht $4\ ZrO_2 : 3\ SO_3$, sondern $7\ ZrO_2 : 5\ SO_3$ ist. Der Wassergehalt konnte nach dieser Methode nicht genau ermittelt werden. In Kristallen, die durch Waschen mit wenig Wasser von Mutterlauge befreit worden waren, fand die Autorin $29{,}5 \pm 0{,}5\ H_2O$

Eigene Analysen.

Analysen des mit Wasser und Alkohol gewaschenen und bei $40^{\circ}$ getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate: (Tab. 38).

Tabelle 37

| | | Ansatz | | | Lösung | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Tage | $ZrO_2$ % | $SO_3$ % | $H_2O$ % | $ZrO_2$ % | $SO_3$ % | $H_2O$ % | $ZrO_2$ % | $SO_3$ % | $H_2O$ % |
| 24 | 30 | 1,1 | 0,9 | 9810 | 0,26 | 0,73 | 99,01 | 34,4 | 20,08 | 36,52 |
| 25 | 34 | 3,0 | 3,8 | 93,2 | 1,74 | 3,29 | 94,97 | | | |
| 26 | 48 | 4,3 | 5,5 | 90,2 | 2,6 | 4,8 | 92,6 | | | |
| 27 | 48 | 4,5 | 5,9 | 89,6 | 3,18 | 5,31 | 91,51 | 25,5 | 13,71 | 60,79 |
| 28 | 23 | 1,0 | 0,5 | 98,5 | 0,002 | 0,13 | 99,87 | | | |
| 29 | 23 | 2,8 | 1,4 | 95,8 | 0,05 | 0,37 | 99,58 | | | |
| 30 | 160 | 13,2 | 9,4 | 77,4 | 3,53 | 5,9 | 90,57 | 37,4 | 18,2 | 44,4 |
| 31 | 33 | 13,6 | 10,0 | 76,4 | 3,7 | 6,2 | 90,1 | | | |
| 32 | 60 | 19,6 | 19,0 | 61,4 | 19,6 | 19,0 | 61,4 | | | |
| 33 | 96 | 23,9 | 27,1 | 49,0 | 23,16 | 24,67 | 52,17 | | | |
| 34 | 60 | 22,0 | 20,0 | 58,0 | 22,0 | 20?0 | 58,0 | | | |
| 35 | 60 | 24,0 | 24,0 | 52,0 | 24,0 | 24,0 | 52,0 | | | |
| 36 | 75 | 16,0 | 11,4 | 72,6 | 4,69 | 7,68 | 87,63 | 38,9 | 19,48 | 40,62 |
| 37 | 75 | 22,0 | 15,6 | 62,4 | 9,88 | 12,14 | 77,98 | 39,4 | 19,95 | 40,65 |
| 38 | 75 | 25,0 | 18,8 | 56,2 | 19,6 | 17,8 | 62,6 | 42,6 | 21,5 | 35,9 |
| 39 | 90 | 30,0 | 20,5 | 49,5 | 25,65 | 18,95 | 55,4 | 45,6 | 24,4 | 30,0 |
| 40 | 90 | 31,9 | 24,1 | 44,0 | 31,9 | 24,1 | 44,0 | | | |
| 41 | 90 | 43,0 | 28,0 | 38,0 | 34,4 | 26,2 | 39,4 | | | |
| 42 | 90 | 31,o | 28,0 | 59,0 | 30,8 | 25,78 | 43,42 | 32,5 | 34,5 | 33,0 |
| 43 | 60 | | | | 33,95 | 26,5 | 39,75 | | | |
| 44 | 58 | 32,0 | 20,2 | 47,8 | 19,95 | 18,01 | 62,04 | 42,1 | 21,5 | 36,4 |
| 45 | 75 | | | | 21,76 | 24,5 | 53,74 | | | |
| 46 | 63 | | | | 24,05 | 24,8 | 51,05 | | | |
| 47 | 44 | | | | 21,4 | 24,8 | 53,8 | | | |
| 48 | 44 | | | | 22,0 | 24,8 | 53,2 | | | |

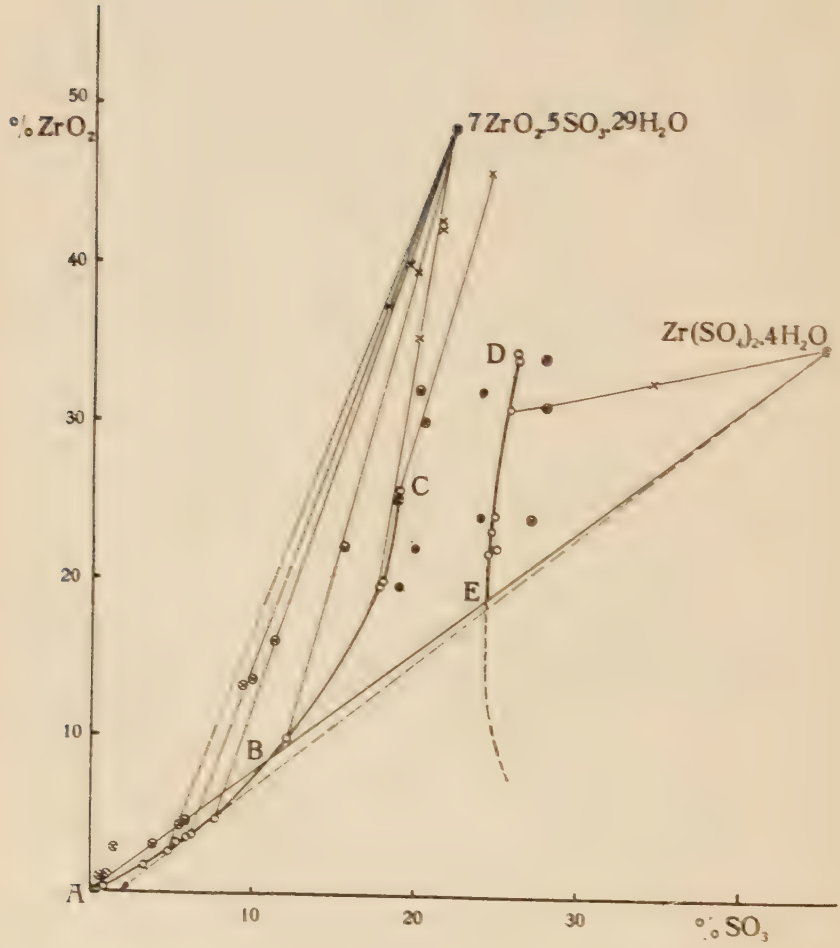



Fig. 14

• Ansätze ○ Endlösungen × Bodenkörper + Mutterlauge

• ungesättigte Lösungen

Tab. 38

| | % $ZrO_2$ | % $SO_3$ | % $H_2O$ | Verhältnis | Molekulares Verhältnis |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $ZrO_2$ : $SO_3$ | $ZrO_2$ : $SO_3$ : $H_2O$ |
| 1 | 48,4 | 22,25 | 29,35 | 2,172 | 7 : 5 : 29 |
| 2 | 49,3 | 22,8 | 28,9 | 2,158 | 7 : 5 : 28 |
| 3 | 48,7 | 22,03 | 29,27 | 2,162 | 7 : 5 : 29 |
| Theoretisch für 7 : 5 | | | | 2,156 | |

Das Verhältnis $ZrO_2$ : $SO_3$ ist bei allen Analysen praktisch konstant und stimmt mit dem theoretischen Wert für $7ZrO_2.5SO_3$ überein, dagegen kann der Wassergehalt auf diese Weise nicht ganz genau festgelegt werden.

Graphische Ermittlung der Zusammensetzung des basischen Salzes.

Aus den Analysenresultaten des reinen Salzes geht hervor, dass das Verhältnis $ZrO_2$ : $SO_3$ 7 : 5 beträgt. Somit muss der darstellende Punkt des reinen Salzes irgendwo auf der Geraden $H_2O$ - $7ZrO_2.5SO_3$ liegen (siehe Fig. 14). Durch die Analysen der an diesem Salz gesättigten Lösungen L, sowie der mutter=laugehaltigen Bodenkörper S ist der darstellende Punkt des reinen Salzes gegeben als Schnittpunkt aller Verbindungsgeraden LS mit der Geraden $H_2O$ - $7ZrO_2.5SO_3$.

Im vorliegenden Falle bilden nun die in Frage kommenden Geraden einen derart spitzen Winkel miteinander, dass das Festlegen eines scharfen Schnittpunktes nicht möglich ist. Immerhin lässt sich erkennen, dass er zwischen 28 und 29 $H_2O$ liegt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird für das basische Salz die Formel

$$7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$$

vorgeschlagen.

## 3. Diskussion.

### A. Saures Gebiet.

#### 1. $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ als Bodenkörper.

Wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, nahm Hauser an, dass für 39,5° der $ZrO_2$-Gehalt gesättigter Zirkoniumsulfatlösungen bei einer $SO_3$-Konzentration von 26 % ein Maximum erreicht. Die Analysenresultate bei 25° ergeben ein völlig anderes Bild der Löslichkeitskurve, wie aus Fig. 12 entnommen werden kann. Im Diagramm für 25° tritt die Kurve mit wachsender Steilheit im Punkt E ohne jede Unregelmässigkeit in das basische Gebiet ein.

#### 2. Saures Salz als Bodenkörper.

Hauser hatte für den zum Kurvenstück FG gehörigen Bodenkörper die Formel $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ erhalten. Er hatte zur Analyse mit Salpetersäure gewaschene Kristalle verwendet.

Nach der Restmethode ergibt sich einwandfrei und in Uebereinstimmung mit Falinski, dass dem Bodenkörper, der im Gleichgewicht mit den gesättigten Lösungen FG steht, die Formel

$$Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$$

zuzuschreiben ist.

Ob in sehr konzentrierter Schwefelsäure noch ein anderes saures Salz auftreten kann, wurde nicht untersucht.

Eine Lösung, die 1,95 % $ZrO_2$ und 64,2 % $SO_3$ enthält, entspricht dem Zweisalzpunkt F, bei dem Sättigung an neutralem und saurem Salz besteht.

#### 3. Basisches Salz als Bodenkörper.

Alle wässerigen Lösungen von $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ im Bereich von 0 bis 17,6 % $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sind unstabil und scheiden das sehr schwer lösliche Salz $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ ab. Man erhält

nach Einstellung des Gleichgewichts das dem sauren Gebiet angehörige Kurvenstück AB. Es genügt ein kleiner Zusatz von $H_2SO_4$ zu den verdünnten Zirkoniumsulfatlösungen, um die Ausscheidung dieses basischen Salzes zu verhindern.

Zieht man vom darstellenden Punkt des festen Salzes $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ die Tangente an die Kurve AB, so gibt der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse die Schwefelsäurekonzentration, die beim Auflösen jeder beliebigen Menge Zirkoniumsulfat die Bildung des basischen Salzes verunmöglicht. Aus dem Diagramm ergibt sich der Wert von 1,8 % $SO_3$, entsprechend 2,2 % $H_2SO_4$ (siehe Fig. 14).

B. Basisches Gebiet.

Im basischen Gebiet wurde die Löslichkeitskurve für Lösungen aufgestellt, die an $7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$ gesättigt sind.

1. Basisches Salz als Bodenkörper.

Die Kurve beginnt im Punkt B und konnte bis zum Punkt C experimentell verfolgt werden. Das Kurvenstück BC schliesst sich kontinuierlich an die Kurve AB des sauren Gebietes an.

Für die Zusammensetzung des basischen Salzes ist die Formel

$$7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$$

angegeben worden (siehe S. 70).

2. Neutrales Salz als Bodenkörper.

Der Kurvenast EF des sauren Gebiets wurde im basischen Gebiet bis zum Punkt D mit 34,4 % $ZrO_2$ und 26,2 % $SO_3$ verfolgt. In dieser Gegend sind die Lösungen bereits hochviskos.

3. Die Lücke im System $ZrO_2$ - $SO_3$ - $H_2O$.

Im Löslichkeitsdiagramm besteht zwischen den Kurvenästen ABC und DEF eine Lücke. Die Lösungen im Gebiet zwischen den Punkten C und D sind honigartig viskos und fliessen zum Teil kaum. An der Luft trocknen sie sehr rasch zu Gläsern

ein. Eine Trennung von Bodenkörper und Lösung ist hier nicht mehr ausführbar, und damit fehlt auch die Möglichkeit zu einer weiteren Verfolgung der beiden Kurvenäste.

Das Auseinanderstreben der beiden Kurven macht es wahrscheinlich, dass in der Lücke ein bisher nicht gefasstes Salz auftreten muss, das in seiner Zusammensetzung zwischen den beiden bekannten Salzen $7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$ und $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ liegt. Es könnte dies das bisher nicht einwandfrei festgestellte Zirkonylsulfat sein.

## 4. Diagramme.

Zur graphischen Wiedergabe von Dreistoffsystemen kann die in den Fig. 12 und 14 gewählte Darstellungsart in rechtwinkligen Koordinaten dienen. Diese bietet den Vorteil der bequemen Ablesbarkeit der Mengenverhältnisse zweier Komponenten; dagegen ist die dritte Komponente, in diesem Falle das Wasser, nicht direkt ablesbar. Da eigentlich kein Grund vorliegt, die eine der drei Komponenten $ZrO_2$, $SO_3$ und $H_2O$ in der Darstellung ungleich zu behandeln, ist es zweckmässig, für ein Dreistoffsystem wie das vorliegende die Darstellung im gleichseitigen Dreieck mit $ZrO_2$, $SO_3$ und $H_2O$ als Eckpunkte zu wählen. Fig. 15 gibt das System

$$ZrO_2 - SO_3 - H_2O$$

in Prozenten. Die Werte sind den Tabellen 33 und 37 entnommen.

Für viele Zwecke, besonders bei Heranziehung von Reaktionsgleichungen, ist die Darstellung in Mol oder in Aequivalenten erwünscht. Die Werte der Tabellen 33 und 37 ergeben nach Umrechnung in Mol $\frac{ZrO_2}{2}$, Mol $SO_3$ und Mol $H_2O$ und nach weiterer Umrechnung auf

$$\frac{ZrO_2}{2} + SO_3 + H_2O = 100 \text{ Mol}$$

die Tabelle 39. Fig. 16 gibt die zugehörige graphische Darstellung in den Einheiten Mol $\frac{ZrO_2}{2}$, Mol $SO_3$ und Mol $H_2O$.

Tabelle 39

| Versuch | Gesättigte Lösung | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|
| Nr. | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | |
| 1 | 8,3 | 8,3 | 83,4 | $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 2 | 8,28 | 8,28 | 83,44 | |
| 3 | 8,12 | 8,25 | 83,63 | " |
| 4 | 7,95 | 8,2 | 83,85 | " |
| 5 | 7,13 | 8,0 | 84,87 | " |
| 6 | 2,82 | 7,75 | 89,43 | " |
| 7 | 2,94 | 7,84 | 89,22 | " |
| 8 | 2,11 | 8,43 | 89,46 | " |
| 9 | 2,00 | 8,38 | 89,08 | " |
| 10 | 0,60 | 10,32 | 89,08 | " |
| 11 | 0,43 | 10,38 | 89,19 | " |
| 12 | 0,10 | 13,4 | 86,5 | " |
| 13 | 0,01 | 21,3 | 78,69 | " |
| 14 | 0,04 | 22,22 | 77,74 | " |
| 15 | 0,09 | 24,61 | 75,3 | " |
| 16 | 0,12 | 27,0 | 72,88 | " |
| 17 | 0,17 | 27,32 | 72,51 | " |
| 18 | 0,57 | 28,4 | 71,03 | " |
| 19 | 1,16 | 29,58 | 69,26 | Zweisalzpunkt |
| 20 | 0,86 | 30,0 | 69,14 | $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 21 | 0,75 | 30,2 | 69,05 | |
| 22 | 0,45 | 32,95 | 66,6 | " |
| 23 | 0,37 | 44,0 | 55,63 | unbekannt |
| 24 | 0,08 | 0,16 | 99,76 | $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ |
| 25 | 0,53 | 0,75 | 98,72 | " |
| 26 | 0,80 | 1,15 | 98,05 | " |
| 27 | 0,99 | 1,28 | 97,73 | " |
| 28 | 0,00 | 0,03 | 99,97 | " |
| 29 | 0,01 | 0,08 | 99,91 | " |
| 30 | 1,11 | 1,43 | 97,46 | " |
| 31 | 1,18 | 1,51 | 97,31 | " |
| 32 | 3,22 | 6,26 | 90,52 | ungesättigt |
| 33 | 10,49 | 8,61 | 80,90 | $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 34 | 9,34 | 6,53 | 84,13 | ungesättigt |
| 35 | 10,91 | 8,39 | 80,70 | " |
| 36 | 1,51 | 1,91 | 96,58 | $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ |
| 37 | 3,46 | 3,27 | 93,27 | " |
| 38 | 7,93 | 5,54 | 86,53 | " |
| 39 | 11,19 | 6,35 | 82,46 | unbekannt |
| 40 | 15,9 | 9,25 | 74,85 | ungesättigt |
| 41 | 18,2 | 10,65 | 71,15 | $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 42 | 15,45 | 9,95 | 74,60 | |
| 43 | 17,87 | 10,65 | 71,48 | " |
| 44 | 8,11 | 5,65 | 86,24 | $7ZrO_2 \cdot 5SO_3 \cdot 29H_2O$ |
| 45 | 9,69 | 8,41 | 81,9 | $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 46 | 11,03 | 8,79 | 80,18 | |
| 47 | 9,52 | 8,5 | 81,98 | " |
| 48 | 9,86 | 8,55 | 81,59 | " |

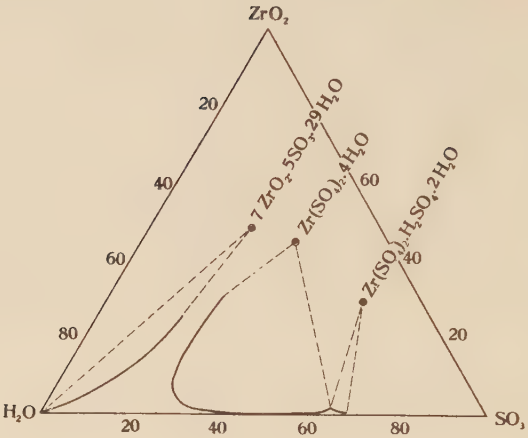

ZrO₂
20
40
60
80
7ZrO₂·5SO₃·29H₂O
Zr(SO₄)₂·4H₂O
Zr(SO₄)₂·H₂SO₄·2H₂O
60
40
20
H₂O
20
40
60
80
SO₃

Fig. 15

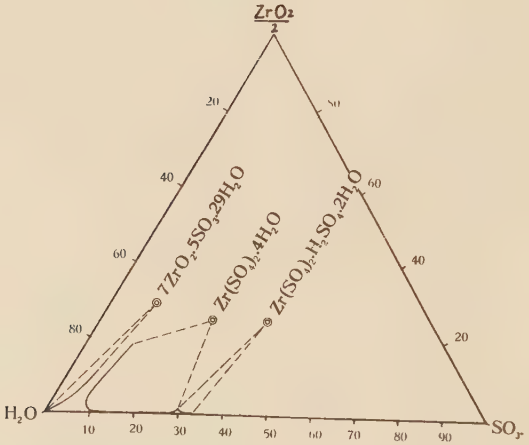

ZrO₂
2
20
40
60
80
7ZrO₂·5SO₃·29H₂O
Zr(SO₄)₂·4H₂O
Zr(SO₄)₂·H₂SO₄·2H₂O
60
40
20
H₂O
10
20
30
40
50
60
70
80
90
SO₃

Fig. 16

Für die praktische Verwertung der Löslichkeitsdaten des sauren Gebiets ist es zweckmässiger, die Darstellung nicht auf $ZrO_2$, $SO_3$ und $H_2O$ zu beziehen, sondern eine Umrechnung in die Einheiten

$$\text{Mol } \frac{Zr}{2} SO_4, \text{ Mol } H_2SO_4 \text{ und Mol } H_2O$$

vorzunehmen, da als Ausgangsprodukte meist diese Stoffe vorhanden sind. Die Umrechnung wird wie folgt durchgeführt:
Es seien pro 100 Mol Mischung

$$\begin{aligned} &a \text{ Mol } \frac{ZrO_2}{2} \\ &b \text{ Mol } SO_3 \\ &c \text{ Mol } H_2O \end{aligned}$$

vorhanden. Daraus ergeben sich

$$\begin{aligned} &a \text{ Mol } \frac{Zr}{2} SO_4 \\ &b - a \text{ Mol } H_2SO_4 \\ &c - (b - a) \text{ Mol } H_2O \end{aligned}$$

Die Umrechnung dieser Werte auf

$$\frac{Zr}{2} SO_4 + H_2SO_4 + H_2O = 100 \text{ Mol}$$

ergibt die Tabelle 40 mit der zugehörigen graphischen Darstellung in Fig. 17.

Zur Vervollständigung sei auch für $Zr(SO_4)_2$, $H_2SO_4$ und $H_2O$ eine Darstellung in Gewichtsprozenten gegeben.
Tabelle 41 enthält die auf

$$\% \; Zr(SO_4)_2, \; \% \; H_2SO_4 \text{ und } \% \; H_2O$$

umgerechneten Werte. In Fig. 18 sind diese Werde graphisch wiedergegeben.

Tabelle 40

| Versuch | Gesättigte Lösung | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|
| Nr. | Mol $\frac{Zr}{2}SO_4$ | Mol $H_2SO_4$ | Mol $H_2O$ | |
| 1 | 9,1 | 0,0 | 90,o | $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 2 | 9,04 | 0,0 | 90,96 | " |
| 3 | 8,86 | 0,15 | 90,99 | " |
| 4 | 8,66 | 0,26 | 91,08 | " |
| 5 | 7,74 | 0,93 | 91,33 | " |
| 6 | 3,06 | 5,35 | 91,59 | " |
| 7 | 3,18 | 5,32 | 91,5 | " |
| 8 | 2,3 | 6,9 | 90,8 | " |
| 9 | 2,19 | 6,96 | 90,85 | " |
| 10 | 0,67 | 10,84 | 88,49 | " |
| 11 | 0,48 | 11,1 | 88,42 | " |
| 12 | 0,11 | 15,45 | 84,44 | " |
| 13 | 0,02 | 27,05 | 72,93 | " |
| 14 | 0,06 | 28,54 | 71,4 | " |
| 15 | 0,11 | 32,59 | 67,3 | " |
| 16 | 0,17 | 36,83 | 63,0 | " |
| 17 | 0,23 | 37,38 | 62,39 | " |
| 18 | 0,79 | 38,92 | 60,29 | " |
| 19 | 1,65 | 40,3 | 58,05 | Zweisalzpunkt |
| 20 | 1,23 | 41,58 | 57,19 | $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 21 | 1,07 | 42,23 | 56,70 | " |
| 22 | 0,67 | 48,38 | 50,95 | " |
| 23 | 0,52 | 78,0 | 21,48 | unbekannt |

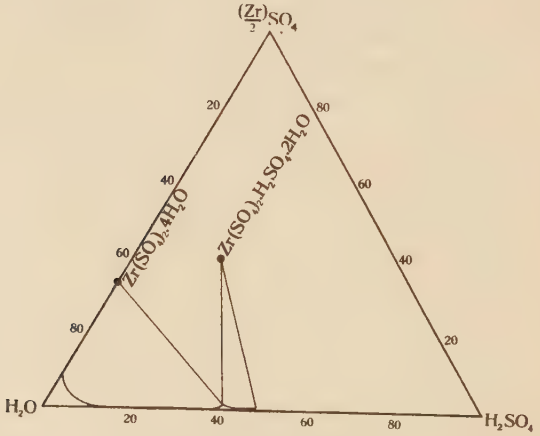



Fig. 17

Tabelle 41

| Versuch | Gesättigte Lösung | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|
| Nr. | $Zr(SO_4)_2$ % | $H_2SO_4$ % | $H_2O$ % | |
| 1 | 44,1 | 0,0 | 55,9 | $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ |
| 2 | 43,8 | 0,0 | 56,2 | |
| 3 | 43,1 | 0,51 | 56,39 | " |
| 4 | 42,4 | 0,94 | 56,66 | " |
| 5 | 38,7 | 3,27 | 58,03 | " |
| 6 | 16,6 | 20,14 | 63,26 | " |
| 7 | 17,3 | 19,9 | 62,8 | " |
| 8 | 12,35 | 25,65 | 62,00 | " |
| 9 | 11,78 | 25,96 | 62,26 | " |
| 10 | 3,45 | 38,6 | 57,95 | " |
| 11 | 2,48 | 39,6 | 57,92 | " |
| 12 | 0,51 | 49,6 | 49,89 | " |
| 13 | 0,05 | 67,1 | 32,85 | " |
| 14 | 0,21 | 68,4 | 31,39 | " |
| 15 | 0,37 | 72,2 | 27,43 | " |
| 16 | 0,51 | 75,7 | 23,79 | " |
| 17 | 0,69 | 76,0 | 23,31 | " |
| 18 | 2,25 | 76,1 | 21,65 | " |
| 19 | 4,48 | 75,6 | 19,92 | Zweisalzpunkt |
| 20 | 3,29 | 77,2 | 19,51 | $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ |
| 21 | 2,85 | 77,9 | 19,25 | |
| 22 | 1,63 | 82,5 | 15,87 | " |
| 23 | 0,92 | 94,3 | 4,78 | unbekannt |

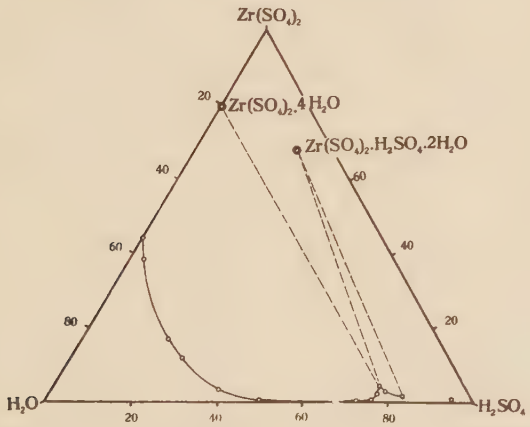



Fig. 18

# L O E S L I C H K E I T S U N T E R S U C H U N G E N

# I M S Y S T E M

# $Na_2SO_4 - Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O$ B E I $25^o$

## 1. Literatur.

In der Literatur sind nur wenige Angaben über Doppelsalze zwischen Zirkoniumsulfat und Alkalisulfaten zu finden. Systematische Untersuchungen über die Löslichkeitsverhältnisse liegen nicht vor.

Aeltere Beobachtungen über Eigenschaften und Zusammensetzung der Zirkoniumalkalisulfate sind recht widerspruchsvoll. Es wurden aus $K_2SO_4$, $KHSO_4$ und $Zr(SO_4)_2$ Kristallpulver erhalten, deren Zusammensetzung in weiten Grenzen — je nach Herstellungsbedingungen — schwankte (85).

Rosenheim und Frank (86) konnten kristallisierte Doppelsalze mit Kalium, Rubidium und Caesium erhalten. Sie stellten aus Lösungen von Zirkoniumsulfat und neutralen Alkalisulfaten Salze her, deren Analysen annähernd auf folgende Formeln stimmten:

$$K_2Zr_2O_3(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$$

$$Rb_2Zr_2O_3(SO_4)_2 \cdot 15H_2O$$

$$Cs_2Zr_2O_3(SO_4)_2 \cdot 11H_2O \ .$$

Dagegen ergab neutrales $Na_2SO_4$ amorphe Fällungen, deren Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Es handelt sich nach Ansicht der Autoren wahrscheinlich um basische Salze. Aus Lösungen mit $Zr(SO_4)_2$ und $NaHSO_4$, bezw. $KHSO_4$

liessen sich kristallisierte Doppelsalze isolieren, die den Formeln

$$Na_4Zr(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$$
$$K_4Zr(SO_4)_4 \cdot 3H_2O$$

entsprachen.

Hauser und Herzfeld (87) erhielten aus Lösungen von $K_2SO_4$ und $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ in verdünnter Schwefelsäure das Salz

$$K_2(Zr_4(SO_4)_5(OH)_8) \cdot 8H_2O \ .$$

Rosenheim und Pinsker (88) stellten aus Lösungen von Zirkoniumsulfat und neutralem Ammonium-, bezw. Kaliumsulfat Salze nachstehender Zusammensetzung her:

$$(NH_4)_4(Zr_4(OH)_8(SO_4)_6) \cdot 14H_2O$$
$$K_4(Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_5) \cdot 12H_2O$$
$$K_6(Zr_3(OH)_8(SO_4)_5) \cdot 4H_2O .$$

Aus schwefelsauren Lösungen neutraler Alkalisulfate oder aus Alkalibisulfatlösungen und $Zr(SO_4)_2$ liessen sich folgende Salze gewinnen:

$$(NH_4)_4Zr(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$$
$$K_4Zr(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$$
$$Na_4Zr(SO_4)_4 \cdot 11H_2O \ .$$

Sie stellten für Alkalizirkoniumsulfate die allgemeine Formel

$$M_4(Zr(SO_4)_4) \cdot xH_2O$$ auf.

Chauvenet (89), sowie Chauvenet und Gueylard (90) untersuchten mit physikalisch-chemischen Methoden die Reaktionen zwischen Lösungen von Zirkoniumsulfat und Alkalisulfaten und schlossen auf die Existenz folgender Verbindungen:

$3Na_2SO_4 \cdot 2Zr(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$

$2Na_2SO_4 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$

$K_2SO_4 \cdot (ZrOSO_4)_3 \cdot 8H_2O$

$(NH_4)_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

$2(NH_4)_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

$2(NH_4)_2SO_4 \cdot (ZrOSO_4)_3 \cdot 7H_2O$ .

Diese Verbindungen sind nicht isoliert worden, und ihre Existenz ist nicht einwandfrei sichergestellt. Im übrigen sind die Untersuchungsmethoden Chauvenets insbesondere von Britton (91) angezweifelt worden.

In einem Patent der Titanium Alloy Manufacturing Co. (92) wird die Formel eines stark basischen Kaliumzirkoniumsulfats mitgeteilt:

$$3ZrC_2 \cdot 5(ZrOSO_4) \cdot K_2SO_4 \cdot 10H_2O ,$$

das zur Abscheidung von Zirkonium dient.

## 2. Eigene Versuche.

Es war beabsichtigt, einige Anhaltspunkte über Löslichkeitsverhältnisse im System

$$Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$$

bei 25° zu gewinnen, um über die möglichen Doppelsalze und ihre Existenzgebiete Aufschluss zu erhalten.

### A. Die Randsysteme.

Das Randsystem

$$Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$$

für 25° ist auf Grund der Untersuchungen von D'Ans (93), Pascal und Ero (94), Fausst und Esselmann (95), Foote (96), sowie aus einigen eigenen Bestimmungen bekannt (siehe Tab. 58 u. Fig. 25 S. 120).

Das Randsystem

$$Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O$$

ist in dieser Arbeit eingehend beschrieben worden (S. 50).

Zur Untersuchung des Randsystems

$$Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2O$$

wurden Mischungen dieser Komponenten hergestellt, die in allen Fällen dicke Pasten gaben, aus denen die amorphen Bodenkörper nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten. Durch Abzentrifugieren wurden in zwei Versuchen klare Lösungen gewonnen, die folgende Zusammensetzung aufwiesen:

Tab. 42

| | Versuch 1 | | Versuch 2 | |
|---|---|---|---|---|
| | % | Mol | % | Mol |
| $Na_2O$ | 10,84 | 0,1748 | 12,37 | 0,1995 |
| $\frac{ZrO_2}{2}$ | 1,9 | 0,0309 | 7,02 | 0,1140 |
| $SO_3$ | 19,2 | 0,2399 | 31,67 | 0,3961 |
| $H_2O$ (aus Diff.) | 68 ,06 | 3,781 | 48,94 | 2,704 |
| $SO_3$ als freies $H_2SO_4$ | | 0,0342 | | 0,0826 |

In beiden Fällen ist in der Lösung mehr $SO_3$ enthalten, als $\frac{ZrO_2}{2}$ und $Na_2O$ zur Salzbildung benötigen. Daraus geht hervor, dass die Fällung ein basisches Salz sein muss.

In einem einzigen Versuch konnte aus $Na_2SO_4$, $Zr(SO_4)_2$ und $H_2O$ eine gut kristallisierte basische Verbindung in kleiner Menge (0,2 g) erhalten werden, was diese Folgerung bestätigt.

Zu 25 g einer gesättigten Zirkoniumsulfatlösung wurde grammweise festes, wasserfreies $Na_2SO_4$ gegeben. Nach Zusatz von 4 g $Na_2SO_4$ zeigte sich eine bleibende Trübung der Lösung. Ueber Nacht bildete sich eine dicke Paste. Im Mikroskop war lediglich eine amorphe Fällung

erkennbar. Diese Paste wurde beiseite gestellt. Nach ungefähr 2 Monaten wurde bei Reinigungsarbeiten zufällig beobachtet, dass sich eine Anzahl milchglasähnlich trüber Kristalle von 2 bis 3 mm Grösse gebildet hatten. Diese wurden gesammelt und der Analyse unterworfen, die folgende Resultate ergab:

Tab. 43

| | % | Mol | Mol-Verhältnis |
|---|---|---|---|
| $ZrO_2$ | 27,80 | 0,2257 | 7,0 |
| $Na_2O$ | 8,01 | 0,1293 | 4,01 |
| $SO_3$ | 35,70 | 0,4460 | 13,84 |
| $H_2O$ | 28,49 | 1,583 | 49,1 |

Dem Salz wäre damit die Formel

$$4Na_2SO_4 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 4ZrOSO_4 \cdot 49H_2O$$

zuzuschreiben, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Kristalle durch Einschlüsse verunreinigt waren. Die starke Trübung wies darauf hin.

Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt, und es wurden zahlreiche ähnliche Versuche durchgeführt, ohne dass weitere Kristalle aufgetreten wären. Der aufgestellten Formel kommt deshalb nur insofern eine Bedeutung zu, als sie veranschaulicht, dass im Randsystem $Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2O$ basische Natrium-Zirkoniumsulfate auftreten.

Erst kurz vor dem Abschluss dieser Arbeit wurden auf dem Umweg über ein später dargestelltes Doppelsalz zwei weitere gut kristallisierte basische Verbindungen isoliert. Die erste hat die Zusammensetzung

$$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O.$$

Der zweiten Verbindung kommt die Formel

$$Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$$

zu.

Beide Verbindungen besitzen eine basische Komponente und sind nur in schwach saurem Milieu beständig. Sie sollen weiter unten eingehender besprochen werden.

## B. Neue Verbindungen.

### 1. $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Beim Mischen von $Na_2SO_4$ und $Zr(SO_4)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure von 0 bis 13 % wurden zuerst nur amorphe Fällungen erhalten. Auf diese Erscheinung wurde im vorhergehenden Abschnitt hingewiesen. Hingegen gelang es, mit stärkerer Schwefelsäure ein gut kristallisierendes Doppelsalz zur Abscheidung zu bringen.

An diesem Beispiel soll gezeigt werden, wie sich die Bodenkörperzusammensetzung nicht nur durch direkte Bodenkörperanalyse oder graphische Auswertung, sondern auch durch rechnerische Ermittlung feststellen lässt.

In 3 Versuchen wurden folgende Ansätze bereitet:

Tab. 44

| Versuch | $H_2SO_4$ % | $Na_2SO_4$ % | $Zr(SO_4)_2$ % | $H_2O$ % | $\frac{Na_2SO_4}{H_2SO_4}$ | $\frac{Zr(SO_4)_2}{H_2SO_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 29,5 | 4,46 | 11,72 | 54,32 | 0,1511 | 0,3977 |
| 4 | 28,86 | 14,42 | 9,61 | 47,11 | 0,4995 | 0,3329 |
| 5 | 28,25 | 23,42 | 9,58 | 38,75 | 0,8290 | 0,3390 |

Nach Einstellung des Gleichgewichts bei 25° wurden die klaren Lösungen abgetrennt und analysiert:

Tab. 45

| Versuch | $H_2SO_4$ % | $Na_2SO_4$ % | $Zr(SO_4)_2$ % | $H_2O$ % aus Diff. | $\frac{Na_2SO_4}{H_2SO_4}$ | $\frac{Zr(SO_4)_2}{H_2SO_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 30,8 | 4,53 | 8,32 | 56,35 | 0,1471 | 0,2700 |
| 4 | 36,46 | 6,18 | 0,33 | 57,08 | 0,1695 | 0,0090 |
| 5 | 36,1 | 17,4 | 0,08 | 46,42 | 0,4820 | 0,0022 |

Aus dem Verhältnis $Na_2SO_4$ : $H_2SO_4$ in Ansatz und Lösung ergibt sich, dass im Versuch 3 ein bedeutender Anteil des Zirkoniumsulfats ausgefällt worden ist, während Natriumsulfat nicht oder höchstenfalls nur zu einem sehr geringen Betrag in den Bodenkörper gelangte. Bei Versuch 4 und 5 sind sowohl Zirkoniumsulfat, wie auch Natriumsulfat im Bodenkörper enthalten. Die nachfolgende rechnerische und graphische Auswertung (Fig. 19) zeigt, dass $Na_2SO_4$ und $Zr(SO_4)_2$ im Mol-Verhältnis 2 : 1 ausgeschieden wurden.

Dieses Doppelsalz kristallisiert in dünnen Blättchen, die entweder rechteckige oder sechseckige Form besitzen.

a. Direkte Bodenkörperanalyse.

Die Bodenkörper von Versuch 4 und 5 wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und lufttrocken analysiert. Die Resultate sind in Tab. 46 zusammengestellt.

Tab.46

| | Versuch 4 | | | Versuch 5 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | Mol | Mol-Verhältnis | % | Mol | Mol-Verhältnis |
| $ZrO_2$ | 19,87 | 0,1612 | 1,00 | 19,72 | 0,1601 | 1,00 |
| $Na_2O$ | 19,85 | 0,3205 | 1,99 | 20,00 | 0,3230 | 2,02 |
| $SO_3$ | 51,37 | 0,6425 | 3,98 | 51,27 | 0,6410 | 4,00 |
| $H_2O$ aus Diff. | 8,91 | 0,4950 | 3,06 | 9,01 | 0,5005 | 3,12 |

Damit ist die Formel des Natriumzirkoniumsulfats die folgende:

$$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O.$$

b. Rechnerische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Die Berechnung beruht auf der Feststellung, dass der reine Bodenkörper keine freie Schwefelsäure enthält.

Man berechnet pro 100 g Schwefelsäure die Mengen $Na_2SO_4$, bezw. $Zr(SO_4)_2$ in Ansatz und Endlösung:

Auf 100 g $H_2SO_4$ wurden in Versuch 4 angewandt:

49,95 g $Na_2SO_4$ und 33,29 g $Zr(SO_4)_2$.

Auf 100 g $H_2SO_4$ wurden in der Endlösung festgestellt:

16,95 g $Na_2SO_4$ und 0,9 g $Zr(SO_4)_2$.

Somit sind pro 100 g $H_2SO_4$ ausgeschieden worden:

33,00 g $Na_2SO_4$ und 32, 39 g $Zr(SO_4)_2$.

oder 0,232 Mol $Na_2SO_4$ und 0,115 Mol $Zr(SO_4)_2$.

Diese Werte stehen im Verhältnis 2 : 1.
Ohne eine Bodenkörperanalyse ausführen zu müssen, kann man daraus die Formel

$$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$$

ableiten.

Die Berechnung für Versuch 5 führt zum gleichen Ergebnis. Die entsprechenden Werte sind:

Ansatz pro 100 g $H_2SO_4$:

82,90 g $Na_2SO_4$ und 33,90 g $Zr(SO_4)_2$.

Endlösung pro 100 g $H_2SO_4$:

48,20 g $Na_2SO_4$ und 0,22 g $Zr(SO_4)_2$.

Ausgeschieden pro 100 g $H_2SO_4$:

34,70 g $Na_2SO_4$ und 33,68 g $Zr(SO_4)_2$,

oder 0,244 Mol $Na_2SO_4$ und 0,119 Mol $Zr(SO_4)_2$.

Molverhältnis $Na_2SO_4$ : $Zr(SO_4)_2$ = 2 : 1.

c. Graphische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Bei Löslichkeitsuntersuchungen mit dem Doppelsalz $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ wurden einige Lösungen erhalten, die als Bodenkörper reines Doppelsalz enthielten. Die Analysenergebnisse (Versuche Nr. 4 bis 14) sind in Gewichtsprozenten in Tab. 50 und 52 und in Molprozenten in Tab. 51 und 53 wiedergegeben.

In Fig. 19 und 20 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Figuren zeigen, dass die Verbindungsgeraden von Ansatz und Endlösung, in einigen Fällen die Geraden durch Ansatz, Endlösung und mutterlaugehaltigen Bodenkörper sich in einem Punkt schneiden, und zwar im darstellenden Punkt für die Verbindung

$$2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.nH_2O.$$

Diese Zusammensetzung des Doppelsalzes wird somit auf graphischem Wege bestätigt. Auf die graphische Ermittlung des Wassergehaltes wird hier verzichtet.

d. Hydrolyse des Doppelsalzes.

In Bestätigung der S. 85 angeführten Versuche, bei welchen beim Vermischen von $Na_2SO_4$-Lösungen mit $Zr(SO_4)_2$-Lösungen basische Niederschläge auftreten, konnte beobachtet werden, dass das Doppelsalz $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ beim Lösen in Wasser eine Hydrolyse erleidet, wobei amorphe basische Salze ausfallen.

5,0 g $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ wurden mit 5,0 g $H_2O$ versetzt und geschüttelt. Ein Teil des Salzes ging in Lösung, der Rest setzte sich nach kurzem Stehen ab. Das Glas wurde verschlossen und über Nacht im Thermostat gerührt.

Am folgenden Morgen hatte sich der Inhalt des Glases zu einer dicken Paste verfestigt. Nun wurde soviel Wasser zugesetzt, bis die Masse wieder dünnflüssig war. Nach erneutem Rühren im Thermostat über Nacht hatte sich die Mischung wiederum verfestigt. Der Wasserzusatz wurde in gleicher Weise noch dreimal wiederholt, bis schliesslich der Inhalt des Glases dünnflüssig blieb und sich beim Stehenlassen in einen amorphen Bodenkörper und eine klare überstehende Lösung trennte. Auch nach monatelangem Rühren blieb das Verhältnis von Bodenkörper zu überstehender Lösung gleich. Auf 5 g Doppelsalz waren insgesamt 14 g $H_2O$ zugegeben worden.

In einem zweiten Versuch wurden von Anfang an 5 g $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ und 14 g $H_2O$ angesetzt. Das Doppelsalz löste sich klar auf, und die Lösung blieb auch nach monatelangem Rühren und trotz mehrfachem Impfen mit Bodenkörper des ersten Versuches vollständig klar und unverändert.

Infolge dieser unübersichtlichen Verhältnisse wurde auf diese Erscheinung nicht weiter eingegangen.

## 2. $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Zur Abgrenzung des Doppelsalzfeldes des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ wurden in stark schwefelsaurem Gebiet einige Ansätze gemacht. Dabei sollte festgestellt werden, ob eine Zersetzung des Doppelsalzes in $NaHSO_4$ und $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ stattfindet. Statt dessen wurde in 2 Versuchen das Auftreten einer neuen Kristallform beobachtet. Diese Kristalle wurden isoliert und der Analyse unterworfen, die folgende Resultate ergab:

Tab. 47

| | Versuch 15a | | | Versuch 15b | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | Mol | Mol-Verhältnis | % | Mol | Mol-Verhältnis |
| $ZrO_2$ | 25,7 | 0,2083 | 1,00 | 25,46 | 0,2065 | 1,00 |
| $Na_2O$ | 12,96 | 0,2090 | 1,00 | 13,13 | 0,2119 | 1,02 |
| $SO_3$ | 50,3 | 0,6295 | 3,02 | 50,1 | 0,6264 | 3,03 |
| $H_2O$ aus Diff. | 11,04 | 0,6140 | 2,95 | 11,31 | 0,629 | 3,04 |

Aus dem Molverhältnis ergibt sich somit die Formel:

$$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O \ .$$

Das Salz gibt nadelförmige Kristalle.

Die Zusammensetzung des Salzes lässt sich auch aus der graphischen Darstellung ableiten. In zwei Versuchen wurden Lösungen gewonnen, die mit $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ als Bodenkörper im Gleichgewicht waren. Die Analysenergebnisse sind als Versuche Nr. 15 und 16 in Tab. 50 und 52 (Gewichtsprozente) und in Tab. 51 und 53 (Mol-Prozente) angegeben. Die graphische Darstellung in Fig. 19 und 20 zeigt, dass die beiden Geraden durch Ansatz und Endlösung, bezw. durch Ansatz, Endlösung und mutterlaugehaltigen Bodenkörper sich im darstellenden Punkt für die Verbindung

$$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$$

schneiden.

## 3. $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$ .

Zur Untersuchung der Löslichkeit von $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ in gesättigter $Zr(SO_4)_2$ - Lösung wurde eine Mischung von $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ mit gesättigter $Zr(SO_4)_2$ -Lösung hergestellt und einige Tage im Thermostat gerührt. Bei der

mikroskopischen Untersuchung des Bodenkörpers wurde eine neue Kristallform beobachtet, wogegen die Kristalle des zugefügten Doppelsalzes verschwunden waren. Bei der Analyse der Endlösung ergab sich, dass diese freie Schwefelsäure enthielt, also musste im Bodenkörper eine basische Komponente vorhanden sein. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und analysiert.

Tab 48

| | Versuch 17a | | | Versuch 17b | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | Mol | Mol-Verhältnis | % | Mol | Mol-Verhältnis |
| $ZrO_2$ | 27,5 | 0,2230 | 2,06 | 26,9 | 0,2184 | 1,99 |
| $Na_2O$ | 6,72 | 0,1083 | 1,00 | 6,8 | 0,1097 | 1,00 |
| $SO_3$ | 34,6 | 0,4324 | 3,99 | 35,25 | 0,4410 | 4,02 |
| $H_2O$ aus Diff. | 31,18 | 1,7300 | 15,97 | 30,95 | 1,7200 | 15,70 |

Daraus lässt sich die Formel ableiten:

$$Na_2SO_4 . Zr(SO_4)_2 . ZrOSO_4 . 16H_2O \ .$$

Dieses Salz bildet längliche, tafelförmige Kristalle.

Die Zusammensetzung wird auch in der graphischen Darstellung bestätigt. Wie Fig. 20 Versuch Nr. 17 zeigt, zielt die Verbindungsgerade von Ansatz und Endlösung genau auf den darstellenden Punkt der oben wiedergegebenen Verbindung.
Die entsprechenden Werte sind als Versuch Nr. 17 in Tab. 52 in Gewichtsprozenten und in Tab. 53 in Molprozenten angegeben.

## 4. $Na_2SO_4 . 3ZrOSO_4 . 14H_2O$ .

Bei einem Versuch, die Löslichkeit von

$$Na_2SO_4 . Zr(SO_4)_2 . ZrOSO_4 . 16H_2O$$

in Wasser zu bestimmen, wurde beobachtet, dass sich dieses

Salz in Wasser zersetzt unter Bildung einer neuen gut kristallisierenden Verbindung.

5 g $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ wurden mit 5 g $H_2O$ angesetzt. Ein Teil des Salzes ging in Lösung, ein Teil setzte sich als Bodenkörper ab. Das Glas wurde im Thermostat gerührt. Nach 2 Tagen, als sich äusserlich keine Veränderung erkennen liess, wurde bei der mikroskopischen Untersuchung des Bodenkörpers festgestellt, dass sich sämtliche Kristalle umgewandelt hatten.

Die Kristalle wurden isoliert und der Analyse unterworfen.

Tab. 49

| | % | Mol | Mol-Verhältnis |
|---|---|---|---|
| $ZrO_2$ | 37,1 | 0,3010 | 3,04 |
| $Na_2O$ | 6,11 | 0,0987 | 1,00 |
| $SO_3$ | 31,74 | 0,3970 | 4,02 |
| $H_2O$ | 25,05 | 1,39 | 14,10 |
| aus Diff. | | | |

Daraus lässt sich für das neue Salz die Formel ableiten:

$$Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O \quad .$$

Dieses Salz bildet kleine Würfel, deren Ecken abgeschrägt sind. Auch die graphische Darstellung steht mit dieser Formel im Einklang. Es zeigt sich, dass die Verbindungsgerade von Ansatz und Endlösung genau auf den darstellenden Punkt dieses Salzes hinzielt (Fig. 20 Versuch Nr. 18). Die entsprechenden Werte sind als Versuch Nr.18 in Tab. 52 und 53 eingetragen.

C. Dreisalzpunkte.

Nach der Auffindung der 4 neuen Doppelsalze wurde in zahlreichen orientierenden Versuchen die ungefähre Lage der Doppelsalzfelder ermittelt (Bodenkörperprüfung unter dem Mikroskop). Dabei ergab sich folgendes allgemeines Bild.

In konzentrierter Schwefelsäure (über 63% $H_2SO_4$) findet keine Doppelsalzbildung statt. Im Konzentrationsbereich zwischen 50 und 63 % $H_2SO_4$ kristallisiert $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ neben $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ oder $NaHSO_4$, bezw. $NaHSO_4.H_2O$. Im Konzentrationsbereich zwischen 20 und 50 % $H_2SO_4$ tritt in zirkoniumreichen Lösungen $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ auf, in $NaHSO_4$ - reichen Lösungen dagegen $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$. In zirkoniumreichen Lösungen des Konzentrationsgebiets 0 bis 20 % $H_2SO_4$ ist $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ beständig. Ebenfalls im schwachsauren Gebiet wäre das Doppelsalzfeld des $Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$ zu suchen. In natriumsulfatreichen Lösungen dagegen wurden nur amorphe Niederschläge erhalten. Dort wäre das Auftreten einer neuen Verbindung zu erwarten.

Für diese Arbeit interessierte vor allem die Tatsache, dass sich die Existenzgebiete der Doppelsalze mit zunehmendem $H_2SO_4$ - Gehalt verschmälern und schliesslich ganz verschwinden. Die Grenze ist gegeben durch den Dreisalzpunkt

$NaHSO_4$
$Zr(SO_4)_2.4H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$. (Punkt A).

Deshalb wurde zunächst dieser Dreisalzpunkt bestimmt. Ferner wurden die beiden folgenden Dreisalzpunkte festgelegt:

$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$NaHSO_4.H_2O$ (Punkt B)

und $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$
$Zr(SO_4)_2.4H_2O$ (Punkt C).

1. Der Dreisalzpunkt A.

Die Lösung ist gesättigt an

$NaHSO_4$
$Zr(SO_4)_2.4H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ .

In Vorversuchen wurde die ungefähre Lage des Dreisalzpunktes ermittelt. Dann wurde ein grösserer Ansatz gemacht. Dabei wurde so vorgegangen, dass für die Mischung der Ausgangsstoffe

$Zr(SO_4)_2.4H_2O$,
$NaHSO_4$,
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$,
$H_2SO_4$
und $H_2O$

eine um etwa 2 % höhere Konzentration an $H_2SO_4$ gewählt wurde, als nach den Vorversuchen für den Dreisalzpunkt zu erwarten war. Ferner wurden die Mengen der Salze so bemessen, dass ein geringer Ueberschuss an $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ und $NaHSO_4$ und ein grosser Ueberschuss an $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ vorhanden war. Infolge der zu hoch gewählten Schwefelsäurekonzentration muss sich das Doppelsalz in Zirkoniumsulfat und Natriumsulfat zerlegen, die ihrerseits als $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ und $NaHSO_4$ abgesetzt werden. Bei diesem Umsatz werden der Lösung pro Mol Doppelsalz je 1 Mol $H_2SO_4$ und 1 Mol $H_2O$ entzogen. Der Entzug von $H_2SO_4$ bewirkt ein Absinken der Schwefelsäurekonzentration der Lösung. Der Wasserentzug bewirkt das Gegenteil. Da in der Lösung das Mol-Verhältnis $H_2O$ : $H_2SO_4$ grösser ist als 1, wird durch Entzug von $H_2O$ und $H_2SO_4$ in gleichen Mengen der

relative Gehalt an $H_2SO_4$ sinken. Es wird sich also solange Doppelsalz unter Bildung von $NaHSO_4$ und $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ umsetzen, bis die Schwefelsäurekonzentration des Dreisalzpunktes erreicht ist, wodurch der Umsatz zum Stillstand kommt.

Der Ansatz wurde mehrere Tage im Thermostat gerührt, dann wurde der Bodenkörper mikroskopisch untersucht. Nach der Feststellung, dass alle drei Salze im Bodenkörper vorhanden waren, wurde die Endlösung analysiert. Das Analysenergebnis ist als Versuch Nr. 19 in den Tabellen 52, 53, 56 und 57 eingetragen. In den Figuren 20, 21, 22 und 23 bezeichnet A die Lage des Dreisalzpunktes.

## 2. Der Dreisalzpunkt B.

Die Lösung ist gesättigt an

$NaHSO_4 \cdot H_2O$
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$
$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Auch hier wurde in Vorversuchen die Lage des Dreisalzpunktes eingegabelt. Für den Ansatz des Hauptversuches wurde in ähnlicher Weise wie oben verfahren und eine Mischung von

$NaHSO_4 \cdot H_2O$,
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$,
$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$,
$H_2SO_4$
und $H_2O$

gewählt, die eine etwas zu hohe Konzentration an $H_2SO_4$ aufwies. $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ wurde in grossem Ueberschuss angewandt. Da dieses Doppelsalz bei einer Schwefelsäurekonzentration , die über derjenigen des Dreisalzpunktes liegt, nicht beständig ist, wird es in $NaHSO_4 \cdot H_2O$ und $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ zerlegt. Dabei werden pro Mol des

zersetzten Doppelsalzes 1 Mol Schwefelsäure und 2 Mol $H_2O$ durch das freigesetzte $Na_2SO_4$ unter Bildung von $NaHSO_4.H_2O$ gebunden. Beim gewählten Ansatz ($H_2O$ : $SO_3$ = 5 : 1), bewirkt dieser Entzug ein Absinken der Schwefelsäurekonzentration, bis der Dreisalzpunkt erreicht ist.

Nach mehrtägigem Rühren im Thermostat wurde mikroskopisch festgestellt, dass alle drei Salze im Bodenkörper vorhanden waren. Darauf wurde die Endlösung analysiert. Die Resultate sind als Versuch Nr. 20 in den Tabellen 52, 53, 56 und 57 eingetragen. In den Figuren 20, 21, 22 und 23 ist dieser Dreisalzpunkt mit B bezeichnet.

### 3. Der Dreisalzpunkt C.

Die Lösung ist gesättigt an

$Zr(SO_4)_2.4H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ .

Vorversuche ergaben die ungefähre Lage des Dreisalzpunktes. Es wurde wie in den beiden andern Versuchen eine Mischung der drei Salze mit Schwefelsäure und Wasser angesetzt, wobei die Schwefelsäurekonzentration etwas höher gewählt wurde, als für den Dreisalzpunkt zu erwarten war. Da sich in diesem Falle die Verbindung $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ zersetzt, wurde sie in grösserer Menge angewandt. Bei der Umsetzung bilden sich $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ und $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$, d,h. pro Formelumsatz wird 1 Mol Schwefelsäure gebunden, und es werden 9 Mol $H_2O$ frei. Beides hat eine Verminderung der Schwefelsäurekonzentration zur Folge, bis bei Erreichung des Dreisalzpunktes das Gleichgewicht hergestellt ist.

Die Mischung wurde einige Tage im Thermostat gerührt. Die drei Salzkomponenten waren mikroskopisch im Bodenkörper festzustellen. Die Analyse der Endlösung ergab die als

Versuch Nr. 21 in den Tabellen 52, 53, 56 und 57 wiedergegebenen Werte. Der Dreisalzpunkt ist in den Figuren 20, 21, 22 und 23 graphisch dargestellt und mit C bezeichnet.

## D. Zweisalzlinien.

### 1. Die Zweisalzlinie $NaHSO_4$ / $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

In Lösungen mit Schwefelsäurekonzentrationen, die über der Schwefelsäurekonzentration des Dreisalzpunktes A

(Sättigung an $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $NaHSO_4$, $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ )

liegen, sind Doppelsalze unbeständig. Hier treten als Bodenkörper $NaHSO_4$ und $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ auf. Uebersteigt die Schwefelsäurekonzentration 75,6 %, so wäre anstelle des neutralen Zirkoniumsulfates das saure $Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ zu erwarten. Lösungen mit so hohem Gehalt an $H_2SO_4$ wurden jedoch nicht untersucht.

In zwei Versuchen konnte festgestellt werden, dass die Löslichkeit des $NaHSO_4$ durch Zugabe von $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ bis zur Sättigung nicht merklich verändert wird; d.h. die Projektion der Zweisalzlinie auf die $Na_2SO_4$-$H_2SO_4$-Ebene fällt ziemlich genau mit der Löslichkeitskurve des $NaHSO_4$ zusammen.

Dasselbe gilt für die Löslichkeit des $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, die durch Sättigung an $NaHSO_4$ kaum vermindert wird. Die Projektion der Zweisalzlinie auf die $Zr(SO_4)_2$-$H_2SO_4$-Ebene fällt fast genau auf die Sättigungslinie im Randsystem $Zr(SO_4)_2$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$.

Die Analysenresultate sind als Versuche Nr. 22 und 23 in

den Tabellen 54, 56 und 57 in Gewichtsprozenten und in Tab. 55 in Molprozenten angegeben. In Fig. 21, 22 und 23 sind die Werte graphisch wiedergegeben.

2. Die Zweisalzlinien

$NaHSO_4$ und $NaHSO_4 \cdot H_2O$

$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Da es für die vorliegenden Untersuchungen unwesentlich war, ob neben dem Doppelsalz als Bodenkörper $NaHSO_4$ oder $NaHSO_4 \cdot H_2O$ auftritt, wurde von einer direkten Bestimmung des Dreisalzpunktes D

$NaHSO_4$
$NaHSO_4 \cdot H_2O$
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

abgesehen. Die Koordinaten ergeben sich mit hinreichender Genauigkeit aus der Lage des Zweisalzpunktes

$NaHSO_4$
$NaHSO_4 \cdot H_2O$

des Randsystems $Na_2SO_4$ - $H_2SO_4$ - $H_2O$ und dem geringen $Zr(SO_4)_2$-Gehalt auf den beiden erwähnten Zweisalzlinien. Sie sind:

56,3 % $H_2SO_4$
6,6 % $Na_2SO_4$
0,02 % $\frac{Zr}{2}(SO_4)$
37,1 % $H_2O$ .

Auf den beiden Kurvenstücken wurde je ein Punkt bestimmt. Die Analysenresultate sind als Versuche Nr. 24 und 25 in den Tabellen 54, 55, 56 und 57 wiedergegeben. Graphisch sind sie in Fig. 21, 22 und 23 dargestellt.

3. Die Zweisalzlinie $NaHSO_4 \cdot H_2O$

$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

In einer Versuchsserie wurden Lösungen hergestellt, die sowohl an $NaHSO_4 \cdot H_2O$, wie an $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ gesättigt

waren. Die Analysenresultate sind unter Nr. 26 bis 32 in den Tabellen 54, 55, 56 und 57 mitgeteilt und in den Figuren 21, 22 und 23 eingetragen.

Es zeigte sich, dass in Lösungen, die an Natriumbisulfat gesättigt sind und weniger als ca. 35 % Schwefelsäure enthalten, eine neue Verbindung auftritt. Da diese jedoch nicht kristallin zu erhalten war, sondern stets in amorphen, kaum filtrierbaren Flocken auftrat, musste auf die Bestimmung der genauen Zusammensetzung verzichtet werden.

4. Die Zweisalzlinie $Zr(SO_4)_2.4H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ .

Diese Zweisalzlinie verbindet die Dreisalzpunkte A und C. Die Mischungen aus $Na_2SO_4$,
$Zr(SO_4)_2.4H_2O$,
$H_2SO_4$
und $H_2O$
wurden jedesmal mit $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ geimpft. In einigen Fällen wurde statt $Na_2SO_4$ und $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ direkt $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ angewandt.

Die Löslichkeiten sind als Versuche Nr. 33 bis 38 in den Tabellen 54, 55, 56 und 57 angegeben. Die entsprechenden Werte sind in Fig. 21, 22 und 23 graphisch dargestellt.

5. Die Zweisalzlinie $Zr(SO_4)_2.4H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ .

Diese Zweisalzlinie wurde vom Dreisalzpunkt C bis zum Randsystem $Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ verfolgt. Zur Herstellung der Ansätze wurden $Zr(SO_4)_2.4H_2O$,
$Na_2SO_4$,
$H_2SO_4$
und $H_2O$ gemischt.

Die Mischung wurde mit

$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ geimpft.

Die Lösungen der Zweisalzlinie sind in den Tabellen 53, 54, 56 und 57 und in den Figuren 21, 22 und 23 mit Nr. 39 bis 41 bezeichnet.

6. Die Zweisalzlinie $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ .

Auf dieser Linie wurden nur 2 Punkte erhalten. Ihr Verlauf ist daher nur angenähert festgelegt; auch konnte der eine Endpunkt, der Dreisalzpunkt

$2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$

nicht bestimmt werden.

Die beiden Werte sind als Versuche Nr. 42 und 43 in den Tabellen 54, 56 und 57 eingetragen. Die beiden Punkte sind in Fig. 21, 22 und 23 graphisch wiedergegeben.

7. Die Zweisalzlinie $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$
$Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$ .

Auf dieser Linie, deren Anfangs- und Endpunkt nicht bekannt ist, wurde eine an den beiden Salzen gesättigte Lösung erhalten. Der Ansatz wurde so hergestellt, dass zu einer Mischung von $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$,
$H_2SO_4$
und $H_2O$
eine grössere Menge von $Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$ beigefügt wurde. Die Koordinaten dieses Punktes sind unter Nr. 44 in den Tabellen 54 und 55, sowie in Fig. 21 angegeben.

## 3. Diskussion.

### A. Allgemeines.

Die Löslichkeitsuntersuchungen im System

$$Na_2SO_4 - Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O$$

stellten sich mit dem Auffinden der 4 Doppelsalze als weit schwieriger heraus, als anfänglich vermutet wurde.

Folgende Salze können als feste Bodenkörper auftreten:

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
$Na_2SO_4$
$Na_3H(SO_4)_2$
$NaHSO_4 \cdot H_2O$
$NaHSO_4$
$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
$Zr(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$
$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$
$Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$ .

Damit ist die Zahl der möglichen festen Phasen sicher nicht erschöpft, da vor allem im Randgebiet $Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2O$ mit dem Auftreten weiterer basischer Verbindungen zu rechnen ist.

Wenn es auch nicht möglich war, das System in allen Teilen abzuklären, so ist es immerhin gelungen, einen guten Einblick in die Löslichkeitsverhältnisse zu gewinnen. Insbesondere konnte festgestellt werden, dass verschiedene Doppelsalze auftreten, dass diese jedoch nur bis zu einem Schwefelsäuregehalt von höchstens 62,6 % beständig sind.

B. Das Doppelsalz $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Das Salz $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ist in der Literatur nicht beschrieben. Es ist auffallend, dass dieses neutrale Doppelsalz bis zu Schwefelsäurekonzentrationen von 62,6 % beständig ist, wogegen das Natriumsulfat allein bereits von einem Schwefelsäuregehalt von 17 % an zu sauren Salzen führt.

C. Das Doppelsalz $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ .

Ein Salz von der Zusammensetzung

$$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$$

ist von Rosenheim und Frank, ein solches von der Formel

$$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 11H_2O$$

von Rosenheim und Pinsker beschrieben worden (vgl. S. 83). Beide Verbindungen unterscheiden sich von dem Salz

$$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$$

durch den Wassergehalt. Diese Formel wurde durch Analyse eines mit Alkohol gewaschenen, lufttrockenen Präparats gefunden. Damit dürfte Gewähr geboten sein, dass alle überschüssige Feuchtigkeit entfernt war.

Dieses Doppelsalz war als erstes erhalten worden. Es kristallisierte beim Impfen der Lösungen ausserordentlich leicht auch in instabilen Gebieten. Vor der Auffindung der andern Doppelsalze wurden deshalb Zweisalzlinien dieses Salzes mit Natriumsulfat und Zirkoniumsulfat untersucht, die sich nachher grösstenteils als instabil erwiesen. Einigemale kristallisierte das Salz $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ anstelle des Salzes $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ beim Abtasten der Zweisalzlinie $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ - $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ spontan aus, was die Uebersicht über die Löslichkeitsverhältnisse zunächst sehr erschwerte.

D. Das Salz $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ .

Um das erhaltene basische Salz $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ mit den in der Literatur (vgl. S. 83) beschriebenen basischen Verbindungen vergleichen zu können, kann man es auch folgendermassen formulieren

$$Na_2[Zr_2(SO_4)_4(OH)_2].15H_2O .$$

Die in der Literatur erwähnten basischen Natrium-Zirkoniumsulfate sind durchwegs komplizierter zusammengesetzt.

Ein Vergleich des Doppelsalzes mit dem auf S. 86 beschriebenen basischen Salze $4Na_2SO_4.3Zr(SO_4)_2.4ZrOSO_4.49H_2O$ zeigt eine grosse Aehnlichkeit beider Verbindungen. Man könnte vermuten, es handle sich um ein und dasselbe Salz unter der Annahme, dass die auf S. 86 beschriebenen, getrübten Kristalle durch Einschlüsse verunreinigt waren.

E. Das Doppelsalz $Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$ .

Das basische Doppelsalz $Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$ ist in der Literatur nicht beschrieben. Eine ähnlich gebaute Verbindung, jedoch mit K anstelle von Na ist von Chauvenet formuliert worden (vgl. S. 83):

$$K_2SO_4.(ZrOSO_4)_3.8H_2O .$$

Es ist recht bemerkenswert, dass die Verbindung $ZrOSO_4$ (Zirkonylsulfat), die bei Untersuchungen im Randsystem $ZrO_2 - SO_3 - H_2O$ trotz vieler Versuche nicht dargestellt werden konnte, nun hier mit Natriumsulfat zusammen ein auffallend gut kristallisiertes Doppelsalz liefert.

Es ist zu erwarten, dass sich das Salz $Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$, ähnlich wie die Verbindung $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$, in Wasser zersetzt unter Abscheidung zirkoniumreicherer Verbindungen. Beim Betrachten der Fig. 20 fällt auf, dass die Verlängerung der Verbindungslinie vom darstellenden Punkt

des Salzes $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$ zum darstellenden Punkt des Salzes $Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$ genau auf den darstellenden Punkt des $ZrO_2$ hinzielt. Es könnte somit als stabiles Endprodukt der fortgesetzten Hydrolyse $ZrO(OH)_2$ auftreten.

## F. Praktische Verwertungsmöglichkeiten.

Die Löslichkeitsuntersuchungen im System

$$Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$$

wurden begonnen mit der Absicht festzustellen, ob es möglich ist, aus Gemischen von Zirkoniumsulfat und Natriumsulfat das Zirkoniumsulfat in reiner Form abzuscheiden. Dabei war vor allem wichtig abzuklären, ob Doppelsalze auftreten und wie die Existenzgebiete dieser Doppelsalze abgegrenzt sind. Es zeigte sich, dass im Schwefelsäurekonzentrationsbereich von 0 bis 62,6 % mindestens 4 Doppelsalze vorkommen können. Ihre Existenzgebiete verschmälern sich mit zunehmender $H_2SO_4$-Menge und verschwinden bei einem $H_2SO_4$-Gehalt von 62,6 % völlig. Diese Grenzkonzentration ist gekennzeichnet durch den Dreisalzpunkt A

$$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - NaHSO_4 - Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O \ .$$

Bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen werden Doppelsalze zersetzt. Die Löslichkeitsverhältnisse werden hier charakterisiert durch die Zweisalzlinie $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - NaHSO_4$ . Dabei ist die Feststellung interessant, dass sich die beiden Salze $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und $NaHSO_4$ in diesem Gebiet bezüglich ihrer Löslichkeiten praktisch nicht beeinflussen. Es genügt somit hier, die Löslichkeitskurven dieser beiden Salze in den beiden Randsystemen zu kennen.

Wie die Löslichkeitskurve des $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ zeigt, weist dieses Salz bei einem Schwefelsäuregehalt von 60 - 70 % ein Löslichkeitsminimum auf. Die Löslichkeit des Zirkoniumsulfats bewegt sich in der Grössenordnung von 0,1 % (berechnet

auf $Zr(SO_4)_2$). Im Hinblick auf die Abscheidung von Zirkoniumsulfat wäre dies das günstigste Schwefelsäurekonzentrationsgebiet.

Leider zeigt auch die Löslichkeit des $NaHSO_4$ bei einem Schwefelsäuregehalt von 60 - 70 % ein Minimum. Immerhin liegt dieses in der Grössenordnung von 5 % (berechnet auf $Na_2SO_4$). Das $NaHSO_4$ ist also rund 50 mal löslicher als das $Zr(SO_4)_2.4H_2O$.

Zufolge dieser Differenz der Löslichkeiten der beiden Salze besteht die Möglichkeit, das Zirkoniumsulfat praktisch fast vollständig aus Lösungen abzuscheiden, während das $NaHSO_4$ gelöst bleibt, solange seine Konzentration 5 % nicht erreicht. Dies gilt für die Temperatur von 25°, bei welcher diese Löslichkeitsuntersuchungen gemacht wurden.

Wesentlich günstiger im Hinblick auf die Gewinnung von Zirkoniumsulfat müsste die Anwendung höherer Temperaturen sein. Hauser (vgl. S. 50) hat die Löslichkeit des Zirkoniumsulfats in Schwefelsäure bei 39,5° gemessen. Bei dieser Temp. liegt das Löslichkeitsminimum an der gleichen Stelle wie bei 25°, und auch die Löslichkeit des Zirkoniumsulfats ist praktisch dieselbe. Sie ist offensichtlich nur wenig temperaturabhängig.

Anders verhält sich das Natriumbisulfat, dessen Löslichkeit eine weit grössere Temperaturabhängigkeit zeigt. So ist z.B. die Löslichkeit des $NaHSO_4$ bei 60° im Bereiche von 60 - 70 % $H_2SO_4$ in der Grössenordnung von 8 - 10 % (berechnet auf $Na_2SO_4$), d.h. bei dieser Temperatur ist das Natriumsulfat bereits rund 100 mal löslicher als das Zirkoniumsulfat.

Es ist somit möglich, aus Gemischen, die Natriumsulfat und Zirkoniumsulfat oder deren Doppelsalze enthalten, durch Behandeln mit Schwefelsäure die Doppelsalze zu zersetzen und das Zirkoniumsulfat zur Abscheidung zu bringen, bis die Lösung den Sättigungsgrad für Natriumbisulfat erreicht hat. Durch blosses Abkühlen könnte dann das Natrium als

$NaHSO_4$ ebenfalls weitgehend entfernt und so die Schwefelsäure zu frischer Verwendung regeneriert werden.

## 4. Tabellen und Diagramme.

Bei dem Systemen $Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, bezw. $ZrO_2 - Na_2O - SO_3 - H_2O$ handelt es sich um Vierstoffsysteme. Es können in der zweidimensionalen Darstellung höchstens 3 Komponenten gleichzeitig angegeben werden und zwar am zweckmässigsten im gleichseitigen Dreieck mit $\frac{Zr}{2}(SO_4)$, $Na_2SO_4$ und $H_2SO_4$, bezw. $\frac{ZrO_2}{2}$, $Na_2O$, $SO_3$ als Eckpunkte. Der Wassergehalt kann hierbei nicht dargestellt werden. Er kann senkrecht zur Dreieckebene aufgetragen werden, wobei ein räumliches Diagramm entsteht.

Die Tabellen 50 und 51 geben die Werte von Lösungen, die mit den Doppelsalzen $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ und $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ im Gleichgewicht stehen. Da hier keine basischen Komponenten beteiligt sind, sind für die Tabellen und für das Diagramm als Komponenten $\frac{Zr}{2}(SO_4)$, $Na_2SO_4$, $H_2SO_4$, $H_2O$ gewählt worden. In Fig. 19 sind die Werte der Tabelle 51 graphisch aufgetragen (vgl. S. 90). Zur Darstellung der basischen Komponenten genügt das oben beschriebene Verfahren nicht. Zu diesem Zwecke müssen als Komponenten $\frac{ZrO_2}{2}$, $Na_2O$, $SO_3$ und $H_2O$ bezeichnet werden. Auch hier wird in der graphischen Darstellung auf die Angabe der Wassermenge verzichtet.

In den Tabellen 52 und 53 sind die Versuche Nr. 4 bis 16 auf Gewichtsprozente $\frac{ZrO_2}{2}$, $Na_2O$, $SO_3$ und $H_2O$ bezw. auf Molprozente dieser Komponenten umgerechnet. Ausserdem sind hier die beiden Versuche Nr. 17 und 18, ferner die drei Dreisalzpunkte A, B und C (Nr. 19, 20 und 21) eingetragen. Die Werte der Tab. 53 sind in Fig. 20 graphisch dargestellt. Ebenfalls hier eingetragen sind die darstellenden Punkte

der Verbindungen

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,
$Na_2SO_4$ ,
$2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,
$Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$ ,
$Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$ .

Die Tabellen 54 und 55 geben die Versuche, bei welchen Zweisalzpunkte erhalten wurden. Die Werte sind auf Gewichtsprozente $ZrO_2$, $Na_2O$, $SO_3$, $H_2O$, bezw. Molprozente $\frac{ZrO_2}{2}$, $Na_2O$ und $SO_3$ berechnet. In Fig. 21 sind die Werte der Tab. 55 graphisch dargestellt. Auch die Dreisalzpunkte A, B und C sind hier wiedergegeben.

In den Tabellen 56 und 57 sind die Werte für die Endlösungen der Versuche 19 bis 43 auf Gewichtsprozente $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ , $Na_2SO_4$, $H_2SO_4$ und $H_2O$, bezw. Gewichtsprozente $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ , $Na_2SO_4$ und $H_2SO_4$ umgerechnet. Fig. 22 gibt die Werte der Tab. 57 graphisch wieder.

Eine weitere Abbildung des Systems

$$Zr(SO_4)_2 - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$$

ist in Fig. 23 gegeben. Hier wurde auch die Wassermenge berücksichtigt, indem
$Zr(SO_4)_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ = 100 Gewichtsprozente gesetzt wurde (Werte der Tab. 56). Der darstellende Punkt des Wassers liegt im Koordinatenanfangspunkt.

Fig. 24 veranschaulicht die den verschiedenen festen Phasen zugeordneten Löslichkeitsflächen. Diese Fig. ist als Ergänzung zu Fig. 23 zu betrachten.

Schliesslich ist in Tabelle 58 und in Fig. 25 das Randsystem $Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ in Gewichtsprozenten wiedergegeben.

Tabelle 50

Gewichtsprozente: g $H_2SO_4$ + g $Na_2SO_4$ + g $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ + g $H_2O$ = 100 g

| | Ansatz | | | | Endlösung | | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $H_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ | $H_2O$ | $H_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ | $H_2O$ | $H_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ | $H_2O$ | |
| 4 | 9,8 | 35,5 | 9,0 | 45,7 | 12,0 | 32,9 | 0,85 | 54,3 | | | | | IV |
| 5 | 9,4 | 28,8 | 8,1 | 53,7 | 11,2 | 26,0 | 1,63 | 61,2 | | | | | " |
| 6 | 21,4 | 28,5 | 7,7 | 42,4 | 25,6 | 24,7 | 0,21 | 49,5 | 8,4 | 38,4 | 29,9 | 23,3 | " |
| 7 | 22,2 | 25,7 | 6,1 | 46,0 | 24,4 | 22,3 | 0,23 | 53,1 | 7,5 | 38,5 | 31,8 | 22,2 | " |
| 8 | 20,8 | 25,6 | 7,4 | 46,2 | 24,1 | 21,8 | 0,19 | 53,9 | 7,6 | 38,3 | 32,1 | 22,0 | " |
| 9 | 22,1 | 27,8 | 9,5 | 40,6 | 27,5 | 24,0 | 0,16 | 48,3 | | | | | " |
| 10 | 23,1 | 28,8 | 10,9 | 37,2 | 29,5 | 23,9 | 0,18 | 46,4 | | | | | " |
| 12 | 33,8 | 18,2 | 6,5 | 41,5 | 38,1 | 13,1 | 0,09 | 48,7 | | | | | " |
| 14 | 28,9 | 14,4 | 9,6 | 47,1 | 36,5 | 6,2 | 0,27 | 57,0 | 0,0 | 45,5 | 45,6 | 8,9 | " |
| 15 | 50,2 | 6,9 | 5,0 | 37,9 | 51,6 | 4,6 | 0,07 | 43,7 | | | | | V |
| 16 | 49,6 | 5,8 | 5,0 | 39,6 | 53,1 | 3,7 | 0,41 | 42,8 | 9,1 | 24,7 | 48,3 | 17,9 | " |

IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Tabelle 51

Molprozente: Mol $H_2SO_4$ + Mol $Na_2SO_4$ + Mol $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ = 100 Mol

| | Ansatz | | | | Endlösung | | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $H_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ | $H_2O$ | $H_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ | $H_2O$ | $H_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ | $H_2O$ | |
| 4 | 24,2 | 60,4 | 15,4 | 615 | 33,9 | 64,4 | 1,67 | 839 | | | | | IV |
| 5 | 27,0 | 56,9 | 16,1 | 835 | 37,0 | 59,4 | 3,60 | 1103 | | | | | " |
| 6 | 46,2 | 42,1 | 11,4 | 498 | 60,0 | 39,7 | 0,34 | 629 | 15,1 | 47,8 | 37,2 | 228 | " |
| 7 | 50,3 | 40,2 | 9,5 | 568 | 61,1 | 38,5 | 0,40 | 724 | 13,3 | 47,0 | 39,3 | 215 | " |
| 8 | 47,9 | 40,5 | 11,6 | 578 | 61,4 | 38,3 | 0,34 | 750 | 13,7 | 47,0 | 39,3 | 212 | " |
| 9 | 46,2 | 40,1 | 13,7 | 463 | 62,2 | 37,6 | 0,25 | 596 | | | | | " |
| 10 | 45,7 | 39,3 | 15,0 | 401 | 64,1 | 35,7 | 0,22 | 549 | | | | | " |
| 12 | 66,5 | 24,7 | 8,8 | 444 | 80,8 | 19,1 | 0,13 | 560 | | | | | " |
| 14 | 63,5 | 21,9 | 14,6 | 563 | 89,1 | 10,5 | 0,40 | 757 | 0,0 | 49,8 | 50,2 | 77 | " |
| 15 | 85,9 | 8,2 | 5,9 | 353 | 94,4 | 5,8 | 0,09 | 434 | | | | | V |
| 16 | 86,8 | 7,1 | 6,1 | 378 | 94,8 | 4,7 | 0,52 | 416 | 15,3 | 28,6 | 51,1 | 163 | " |

IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

Tabelle 52

Gewichtsprozente: g $ZrO_2$ + g $Na_2O$ + g $SO_3$ + g $H_2O$ = 100 g

| Nr. | Ansatz | | | | Endlösung | | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $ZrO_2$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | $ZrO_2$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | $ZrO_2$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | |
| 4 | 3,3 | 13,4 | 33,2 | 47,5 | 0,37 | 14,3 | 28,8 | 56,5 | | | | | IV |
| 5 | 3,5 | 12,5 | 28,6 | 55,4 | 0,71 | 11,3 | 24,7 | 63,3 | | | | | " |
| 6 | 3,4 | 12,4 | 39,9 | 46,3 | 0,09 | 10,8 | 34,9 | 54,2 | 13,1 | 16,7 | 45,4 | 24,8 | " |
| 7 | 2,7 | 11,2 | 36,6 | 50,1 | 0,10 | 9,7 | 32,6 | 57,6 | 11,9 | 16,8 | 45,7 | 23,6 | " |
| 8 | 3,2 | 11,1 | 35,7 | 50,0 | 0,08 | 9,5 | 32,1 | 58,3 | 14,0 | 16,7 | 45,9 | 23,4 | " |
| 9 | 4,2 | 12,1 | 33,6 | 44,7 | 0,07 | 10,5 | 32,0 | 53,4 | | | | | " |
| 10 | 4,8 | 12,5 | 41,3 | 41,4 | 0,08 | 10,4 | 37,6 | 51,9 | | | | | " |
| 12 | 2,8 | 7,9 | 41,6 | 47,7 | 0,04 | 5,7 | 36,6 | 55,7 | | | | | " |
| 14 | 4,2 | 6,4 | 36,6 | 51,8 | 0,12 | 2,7 | 33,5 | 63,7 | 13,9 | 13,8 | 51,4 | 8,9 | " |
| 15 | 2,2 | 3,0 | 47,7 | 47,1 | 0,03 | 2,0 | 44,8 | 53,2 | | | | | V |
| 16 | 2,5 | 2,2 | 46,5 | 48,8 | 0,18 | 1,6 | 45,6 | 52,6 | 21,0 | 10,8 | 48,6 | 19,6 | V |
| 17 | 20,1 | 3,6 | 30,6 | 45,7 | 13,6 | 0,7 | 29,5 | 60,2 | 26,9 | 6,8 | 34,9 | 31,4 | VI |
| 18 | 13,4 | 3,4 | 17,5 | 65,7 | 6,8 | 2,8 | 14,8 | 75,6 | 37,1 | 6,1 | 31,7 | 25,1 | VII |
| 19 | 4,4 | 4,3 | 54,3 | 36,0 | 0,02 | 1,8 | 53,4 | 44,8 | | | | | I + III + V |
| 20 | 3,3 | 6,3 | 47,3 | 43,1 | 0,03 | 2,4 | 44,7 | 52,9 | | | | | II + IV + V |
| 21 | 13,8 | 3,8 | 32,9 | 49,5 | 8,8 | 1,9 | 29,4 | 59,9 | | | | | I + V + VI |

I = $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ III = $NaHSO_4$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

VII = $Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$

Tabelle 53

Molprozente $\frac{ZrO_2}{2} + Na_2O + SO_3 = 100$ Mol

| | Ansatz | | | | Endlösung | | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $Na_2O$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $Na_2O$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $Na_2O$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | |
| 4 | 8,7 | 34,2 | 57,1 | 364 | 1,01 | 38,8 | 60,2 | 525 | | | | | IV |
| 5 | 9,2 | 32,8 | 58,0 | 500 | 2,29 | 36,2 | 61,5 | 701 | | | | | " |
| 6 | 7,3 | 26,5 | 66,2 | 341 | 0,24 | 28,4 | 71,4 | 491 | 20,3 | 25,6 | 54,1 | 132 | " |
| 7 | 6,9 | 26,7 | 66,4 | 410 | 0,29 | 27,6 | 72,1 | 566 | 21,2 | 25,4 | 53,4 | 123 | " |
| 8 | 7,7 | 26,4 | 65,9 | 411 | 0,23 | 27,4 | 72,4 | 583 | 21,2 | 25,2 | 53,6 | 121 | " |
| 9 | 9,1 | 26,0 | 64,9 | 331 | 0,17 | 25,2 | 73,6 | 460 | | | | | " |
| 10 | 9,8 | 25,4 | 64,8 | 289 | 0,20 | 26,3 | 73,5 | 451 | | | | | " |
| 12 | 6,6 | 18,5 | 74,9 | 382 | 0,11 | 16,0 | 83,9 | 538 | | | | | " |
| 14 | 10,8 | 16,4 | 72,8 | 456 | 0,42 | 9,5 | 90,1 | 762 | 25,1 | 24,8 | 50,1 | 384 | " |
| 15 | 5,2 | 7,1 | 87,7 | 385 | 0,08 | 5,4 | 94,5 | 499 | | | | | V |
| 16 | 5,4 | 6,2 | 88,4 | 412 | 0,49 | 4,3 | 95,2 | 487 | 30,4 | 15,6 | 54,0 | 97 | " |
| 17 | 42,4 | 7,5 | 50,1 | 332 | 40,1 | 2,0 | 57,9 | 606 | 44,6 | 11,1 | 44,3 | 178 | VI |
| 18 | 44,6 | 11,1 | 44,3 | 744 | 32,4 | 13,4 | 54,2 | 123 | 54,5 | 9,1 | 36,4 | 127 | VII |
| 19 | 8,4 | 9,4 | 82,2 | 240 | 0,05 | 4,1 | 95,9 | 358 | | | | | I + III + V |
| 20 | 7,1 | 13,6 | 79,3 | 322 | 0,08 | 6,5 | 93,4 | 491 | | | | | II + IV + V |
| 21 | 32,2 | 8,9 | 58,9 | 395 | 26,5 | 5,6 | 67,9 | 616 | | | | | I + V + VI |

I = $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ III = $NaHSO_4$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

VII = $Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$

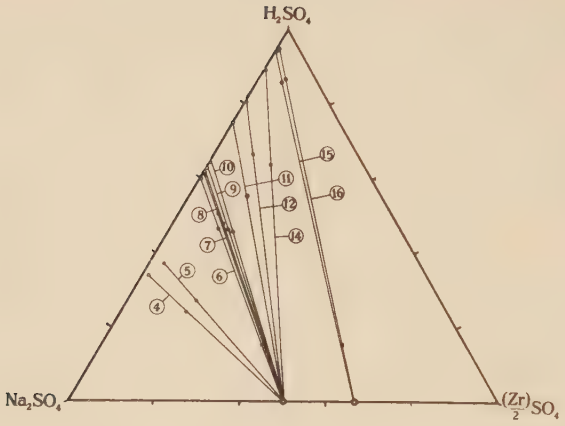



Fig. 19

Mol $\frac{Zr}{2}SO_4$ + Mol $Na_2SO_4$ + Mol $H_2SO_4$ = 100

⊗ Ausgangslösung ○ Endlösung

× Bodenkörper + Mutterlauge

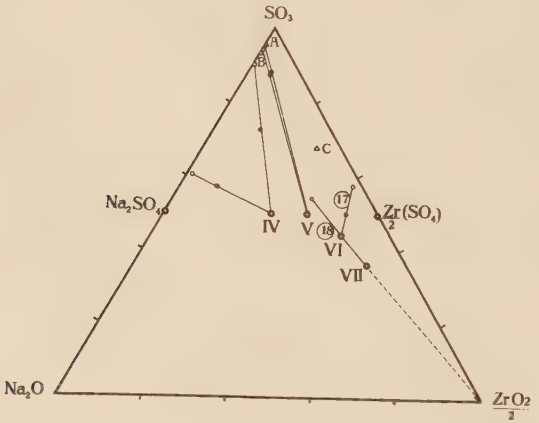



Fig. 20

Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ + Mol $Na_2O$ + Mol $SO_3$ = 100

IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ VII = $Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$

Tabelle 54

Gewichtsprozente: g $\frac{ZrO_2}{2}$ + g $Na_2O$ + g $SO_3$ + g $H_2O$ = 100 g

| | Ansatz | | | | Endlösung | | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | $\frac{ZrO_2}{2}$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | $\frac{ZrO_2}{2}$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | $\frac{ZrO_2}{2}$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $H_2O$ | |
| 22 | | | | | 0,02 | 1,4 | 54,4 | 44,2 | | | | | |
| 23 | | | | | 0,01 | 1,7 | 59,8 | 38,5 | | | | | I + III |
| 24 | | | | | 0,01 | 1,9 | 50,7 | 47,4 | | | | | " |
| 25 | | | | | 0,01 | 2,4 | 48,1 | 49,5 | | | | | III + V |
| 26 | 2,5 | 7,8 | 36,6 | 43,9 | 0,03 | 7,6 | 39,4 | 53,0 | 25,5 | 25,9 | 39,6 | 9,0 | II + V |
| 27 | 2,5 | 7,8 | 40,2 | 49,5 | 0,04 | 5,9 | 39,1 | 55,0 | | | | | II + IV |
| 28 | 2,1 | 6,9 | 42,2 | 48,8 | 0,04 | 4,5 | 40,6 | 54,9 | 10,1 | 18,1 | 51,8 | 20,0 | " |
| 29 | 1,8 | 5,5 | 44,5 | 48,2 | 0,03 | 3,7 | 42,3 | 54,0 | 11,0 | 13,8 | 48,6 | 26,6 | " |
| 30 | 1,8 | 5,5 | 44,5 | 48,2 | 0,05 | 3,4 | 42,7 | 53,9 | | | | | " |
| 31 | | | | | 0,06 | 2,8 | 44,3 | 52,8 | | | | | " |
| 32 | | | | | 0,04 | 3,0 | 43,6 | 53,4 | | | | | " |
| 33 | 5,8 | 3,8 | 49,3 | 41,1 | 0,29 | 1,2 | 46,3 | 52,2 | | | | | I + V |
| 34 | 5,7 | 2,3 | 46,1 | 45,9 | 0,52 | 0,9 | 40,0 | 58,6 | | | | | " |
| 35 | 4,5 | 2,4 | 38,3 | 54,8 | 1,0 | 1,0 | 36,1 | 61,9 | | | | | " |
| 36 | 7,5 | 2,3 | 35,4 | 54,8 | 3,5 | 1,1 | 31,5 | 63,9 | | | | | " |
| 37 | 3,7 | 2,3 | 31,9 | 58,5 | 5,6 | 1,4 | 29,8 | 63,2 | | | | | " |
| 38 | 10,9 | 2,5 | 33,3 | 53,3 | 7,0 | 1,6 | 28,8 | 62,6 | | | | | " |
| 39 | 13,8 | 3,8 | 32,9 | 49,5 | 8,8 | 1,9 | 29,4 | 59,9 | | | | | I + V + VI |
| 40 | 21,1 | 0,7 | 27,4 | 50,8 | 20,0 | 0,6 | 26,1 | 53,3 | | | | | I + VI |
| 41 | 20,1 | 3,6 | 30,6 | 45,7 | 13,6 | 0,7 | 25,5 | 60,2 | 26,9 | 6,8 | 34,9 | 31,4 | " |
| 42 | 5,6 | 4,3 | 43,3 | 46,8 | 0,5 | 1,7 | 40,1 | 57,7 | | | | | IV + V |
| 43 | 6,4 | 3,3 | 31,0 | 59,3 | 6,1 | 3,0 | 29,2 | 61,7 | | | | | " |
| 44 | 10,0 | 6,9 | 29,0 | 54,1 | 6,3 | 1,1 | 35,2 | 56,9 | | | | | IV + VII |

I = $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ III = $NaHSO_4$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

VII = $Na_2SO_4 \cdot 3ZrOSO_4 \cdot 14H_2O$

Tabelle 55

Mol-Prozente $\frac{ZrO_2}{2} + Na_2O + SO_3 = 100$ Mol

| | Ansatz | | | | Endlösung | | | | Bodenkörper + Mutterlauge | | | | Bodenkörper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $Na_2O$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $Na_2O$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ | Mol $Na_2O$ | Mol $SO_3$ | Mol $H_2O$ | |
| 22 | | | | | 0,05 | 3,3 | 96,7 | 350 | | | | | I + III |
| 23 | | | | | 0,02 | 3,5 | 96,5 | 276 | | | | | I + III |
| 24 | | | | | 0,02 | 4,7 | 95,3 | 395 | | | | | III + V |
| 25 | | | | | 0,02 | 6,1 | 93,9 | 428 | | | | | II + V |
| 26 | 6,5 | 20,2 | 73,3 | 391 | 0,08 | 24,5 | 75,4 | 451 | 31,2 | 31,5 | 37,3 | 38 | II + IV |
| 27 | 6,1 | 18,8 | 75,1 | 411 | 0,11 | 16,2 | 83,7 | 524 | | | | | " |
| 28 | 5,1 | 16,5 | 78,4 | 403 | 0,11 | 12,5 | 87,4 | 525 | 14,9 | 26,4 | 58,7 | 101 | " |
| 29 | 4,3 | 13,2 | 82,5 | 397 | 0,08 | 10,2 | 89,7 | 509 | 17,7 | 22,1 | 60,2 | 147 | " |
| 30 | 4,3 | 13,2 | 82,5 | 397 | 0,14 | 9,3 | 90,6 | 508 | | | | | " |
| 31 | | | | | 0,16 | 7,7 | 92,1 | 486 | | | | | " |
| 32 | | | | | 0,11 | 8,3 | 91,6 | 499 | | | | | " |
| 33 | 12,2 | 7,9 | 79,9 | 295 | 0,78 | 3,2 | 96,0 | 482 | | | | | I + V |
| 34 | 13,0 | 4,9 | 82,1 | 361 | 1,62 | 2,7 | 95,7 | 624 | | | | | " |
| 35 | 12,4 | 6,5 | 81,1 | 516 | 3,5 | 3,4 | 93,1 | 711 | | | | | " |
| 36 | 20,2 | 6,2 | 37,6 | 508 | 12,0 | 3,8 | 84,2 | 758 | | | | | " |
| 37 | 21,5 | 6,6 | 71,9 | 586 | 18,6 | 4,8 | 76,6 | 721 | | | | | " |
| 38 | 28,0 | 6,4 | 65,6 | 466 | 22,6 | 5,3 | 72,1 | 697 | | | | | " |
| 39 | 32,2 | 8,9 | 58,9 | 395 | 26,5 | 5,6 | 67,9 | 616 | | | | | I + V + VI |
| 40 | 49,2 | 1,6 | 49,2 | 404 | 49,2 | 1,3 | 49,5 | 448 | | | | | I + VI |
| 41 | 42,4 | 7,5 | 50,1 | 332 | 40,1 | 2,0 | 57,9 | 606 | | | | | " |
| 42 | 12,9 | 9,9 | 77,2 | 372 | 1,7 | 5,5 | 92,8 | 525 | | | | | IV + V |
| 43 | 19,0 | 9,8 | 71,2 | 606 | 19,3 | 9,4 | 71,3 | 670 | | | | | " |
| 44 | 25,1 | 17,2 | 57,7 | 464 | 15,3 | 24,2 | 60,5 | 436 | | | | | IV + VI |

I = $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ III = $NaHSO_4$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

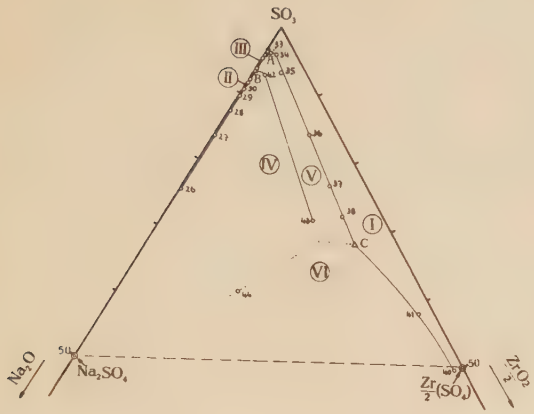



Fig. 21

Mol $\frac{ZrO_2}{2}$ + Mol $Na_2O$ + Mol $SO_3$ = 100

○ Endlösung △ Dreisalzpunkt

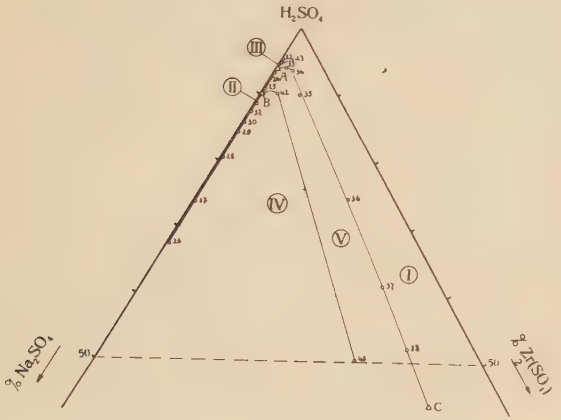



Fig. 22

g $\frac{Zr}{2}(SO_4)$ + g $Na_2SO_4$ + g $H_2SO_4$ = 100

I = $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

III = $NaHSO_4$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

Tabelle 56

Gewichtsprozente:
$Zr(SO_4)_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O = 100$

| Nr. | $Zr(SO_4)_2$ | $Na_2SO_4$ | $H_2SO_4$ | $H_2O$ | Bodenk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 0,05 | 4,1 | 62,6 | 33,3 | I+III+V |
| 20 | 0,07 | 5,5 | 50,8 | 43,6 | II+ IV+V |
| 21 | 20,2 | 4,4 | 19,0 | 56,4 | I+ V +VI |
| 22 | 0,05 | 3,2 | 64,4 | 32,4 | I + III |
| 23 | 0,02 | 3,9 | 70,5 | 25,6 | " |
| 24 | 0,02 | 4,4 | 59,1 | 36,5 | III + V |
| 25 | 0,02 | 5,5 | 55,1 | 39,4 | II + V |
| 26 | 0,07 | 17,4 | 36,2 | 46,3 | II + IV |
| 27 | 0,09 | 13,5 | 38,3 | 48,1 | " |
| 28 | 0,09 | 10,3 | 42,5 | 47,1 | " |
| 29 | 0,07 | 8,5 | 45,8 | 45,6 | " |
| 30 | 0,12 | 7,8 | 46,7 | 45,4 | " |
| 31 | 0,13 | 6,4 | 49,9 | 42,6 | " |
| 32 | 0,09 | 6,9 | 48,5 | 44,5 | " |
| 33 | 0,67 | 2,8 | 54,3 | 42,2 | I + V |
| 34 | 1,20 | 2,1 | 46,7 | 50,0 | " |
| 35 | 2,3 | 2,3 | 41,0 | 54,4 | " |
| 36 | 8,1 | 2,5 | 31,2 | 58,2 | " |
| 37 | 12,8 | 3,2 | 25,5 | 58,5 | " |
| 38 | 16,1 | 3,7 | 21,6 | 58,6 | " |
| 39 | 20,2 | 4,4 | 19,0 | 56,4 | I+V+VI |
| 41 | 31,3 | 1,6 | 8,4 | 58,7 | I + VI |
| 42 | 1,1 | 3,9 | 45,7 | 49,3 | IV + V |
| 43 | 14,0 | 6,9 | 21,3 | 57,8 | " |

I = $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ II = $NaHSO_4.H_2O$ III = $NaHSO_4$
VI = $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$

Tabelle 57

Gewichtsprozente:
$Zr(SO_4)_2 + Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 100$

| Nr. | $Zr(SO_4)_2$ | $Na_2SO_4$ | $H_2SO_4$ | $H_2O$ | Bodenk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 0,06 | 6,1 | 93,8 | 49,9 | I+III+V |
| 20 | 0,13 | 9,8 | 90,1 | 77,4 | II+ IV+V |
| 21 | 46,3 | 10,1 | 43,6 | 129,5 | I+ V +VI |
| 22 | 0,06 | 4,7 | 95,2 | 47,9 | I + III |
| 23 | 0,03 | 5,2 | 94,8 | 34,4 | " |
| 24 | 0,03 | 6,9 | 93,1 | 57,5 | III + V |
| 25 | 0,03 | 9,1 | 90,9 | 65,0 | II + V |
| 26 | 0,13 | 32,4 | 67,5 | 86,3 | II + IV |
| 27 | 0,17 | 26,6 | 73,8 | 92,8 | " |
| 28 | 0,17 | 19,3 | 80,5 | 89,0 | " |
| 29 | 0,13 | 15,6 | 84,3 | 83,8 | " |
| 30 | 0,22 | 14,2 | 85,6 | 83,3 | " |
| 31 | 0,23 | 11,3 | 88,5 | 75,5 | " |
| 32 | 0,16 | 12,4 | 87,4 | 80,4 | " |
| 33 | 1,20 | 4,8 | 94,0 | 73,0 | I + V |
| 34 | 2,40 | 4,2 | 93,4 | 100,0 | " |
| 35 | 5,0 | 5,0 | 90,0 | 119,5 | " |
| 36 | 19,4 | 6,0 | 74,6 | 139,0 | " |
| 37 | 30,8 | 7,7 | 61,5 | 141,0 | " |
| 38 | 38,9 | 8,9 | 52,2 | 141,3 | " |
| 39 | 46,4 | 10,1 | 43,5 | 129,4 | I+V+VI |
| 41 | 75,7 | 3,9 | 20,4 | 142,0 | I + VI |
| 42 | 2,2 | 7,7 | 90,1 | 97,2 | IV + V |
| 43 | 33,2 | 16,4 | 50,4 | 137,0 | " |

IV = $2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$ V = $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$

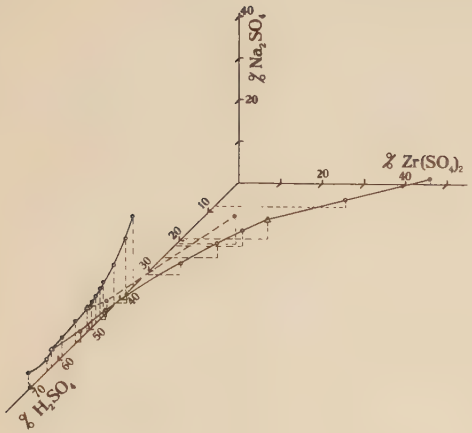



Fig. 23

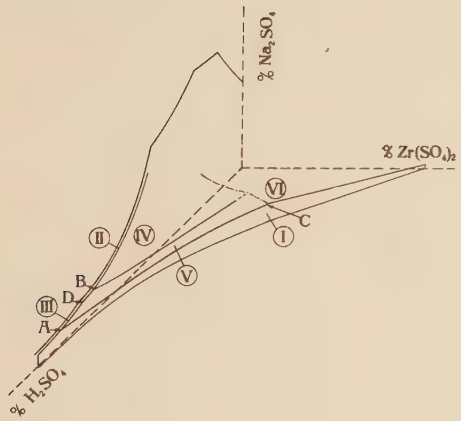



Fig. 24

I = $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ IV = $2Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ V = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$

III = $NaHSO_4$ VI = $Na_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot ZrOSO_4 \cdot 16H_2O$

Löslichkeit von $Na_2SO_4$ bei 25°.

Tab. 58

| % $H_2SO_4$ | % $Na_2SO_4$ | B | Bodenk. | % $H_2SO_4$ | % $Na_2SO_4$ | B | Bodenk. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 21,9 | A | VII | 32,6 | 22,8 | E | II |
| 2,8 | 23,75 | A | " | 32,9 | 18,3 | E | " |
| 5,88 | 26,3 | A | " | 40,8 | 11,6 | E | " |
| 8,62 | 34,48 | F | VII+VIII | 41,5 | 10,93 | A | " |
| 8,67 | 32,07 | A | " | 48,6 | 6,67 | A | " |
| 16,27 | 35,37 | A | VIII+ IX | 50,3 | 6,29 | E | " |
| 16,34 | 34,64 | A | IX | 56,2 | 6,54 | F | II+III |
| 16,52 | 32,93 | F | " | 56,5 | 6,67 | A | " |
| 30,6 | 26,3 | A | II + IX | 56,9 | 6,27 | E | III |
| 30,58 | 27,02 | F | " | 58,1 | 5,6 | E | " |

II = $NaHSO_4 \cdot H_2O$ VIII = $Na_2SO_4$ A = D'Ans

III = $NaHSO_4$ IX = $Na_3H(SO_4)_2$ F = Foote

VII = $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ E = Eigene Bestimmungen

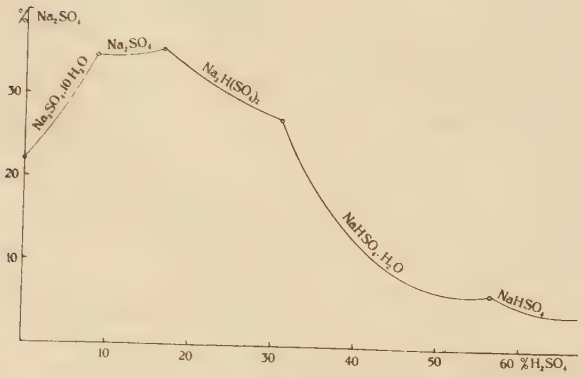



Fig. 25

# Z U S A M M E N F A S S U N G .

1. Es wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung von Zirkonium untersucht.

   Die besten Resultate wurden durch Fällung des Zirkoniums mit Ammoniak und Bestimmung als $ZrO_2$ erhalten. Die Mitfällung von Anionen macht zweimalige Fällung erforderlich.

2. Eine massanalytische Bestimmung des Zirkoniums mit KF unter Anwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator gab für eine annähernde Ermittlung des Zirkoniumgehaltes recht brauchbare Werte. Für exakte Zr-Bestimmungen ist diese Methode jedoch ungenügend.

3. Die potentiometrische Titration von Lösungen, die $H_2SO_4$, HF und $H_2ZrF_6$ enthalten, ergab keine analytisch brauchbaren Titrationskurven.

4. Eine massanalytische Bestimmung des Zirkoniums unter Anwendung von seleniger Säure liess sich nicht durchführen, weil die gefällten Zirkoniumselenite keine konstante Zusammensetzung aufwiesen.

5. Die Reaktionen zwischen Zirkonylchlorid und Kaliumhydroxyd sind untersucht worden. Dabei wurde gefunden, dass bei Zugabe von KOH zu Zirkonylchloridlösungen zunächst ein lösliches basisches Salz $(ZrO)_3(OH)_4Cl_2$ entsteht. Wenn mehr als 4 KOH für 3 $ZrOCl_2$ zugegeben werden, entsteht das unlösliche basische $(ZrO)_3(OH)_5Cl$ . Die Ausfällung des Zirkoniums ist bereits vollständig, wenn 5 KOH für 3 $ZrOCl_2$ zugegen sind. Ein weiterer KOH-Zusatz bewirkt Umwandlung des $(ZrO)_3(OH)_5Cl$ in das Hydroxyd $ZrO(OH)_2$.

   Bei KOH-Ueberschuss findet eine geringe Adsorption von

KOH durch das $ZrO(OH)_2$ statt.

6. Es wurden eingehende Löslichkeitsuntersuchungen im System $ZrO_2 - SO_3 - H_2O$ bei 25° durchgeführt.

   Im sauren Gebiet tritt zwischen 24,5 und 60 % $SO_3$ $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ als Bodenkörper auf. Mit Hilfe der Restmethode wurde gezeigt, dass in Lösungen mit einem $SO_3$-Gehalt von mehr als 60 % $Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.2H_2O$ als Bodenkörper ausgeschieden wird.

   Im basischen Gebiet ist im Gleichgewicht mit Lösungen bis zu 20 % $SO_3$ das basische Salz $7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$ als Bodenkörper beständig. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde mit der Restmethode ermittelt.

   Es wurden die Löslichkeitskurven von $7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$, $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ und $Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.2H_2O$ für 25° aufgenommen.

7. Zwischen den Kurvenästen für $7ZrO_2.5SO_3.29H_2O$ und $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ besteht eine Lücke. In diesem Gebiet wurden hochviscose Lösungen erhalten, die ein weiteres Verfolgen der Löslichkeitskurven verunmöglichten.

   Da die Kurvenäste dieser beiden Salze auseinanderstreben, muss angenommen werden, dass in der Lücke ein weiteres basisches Salz als Bodenkörper auftreten sollte. Es gelang nicht, dieses Salz zur Kristallisation zu bringen.

8. Im System $Na_2SO_4 - Zr(SO_4)_2 - H_2SO_4 - H_2O$ wurden bei 25° Untersuchungen über die Löslichkeit ausgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure zum Teil amorphe, zum Teil kristallisierte basische Verbindungen auftreten. Es wurden in diesem Gebiet zwei gut kristallisierte basische Doppelsalze

   $Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.ZrOSO_4.16H_2O$ und
   $Na_2SO_4.3ZrOSO_4.14H_2O$

   gefunden.

Aus Lösungen mit mehr als 19 % und weniger als 62,6 % Schwefelsäure wurden die beiden gut kristallisierten neutralen Doppelsalze

$$2Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O \quad \text{und}$$
$$Na_2SO_4.Zr(SO_4)_2.3H_2O$$

erhalten.

In Lösungen mit mehr als 62,6 % Schwefelsäure sind keine Doppelsalze beständig.

9. Es wurden drei Dreisalzpunkte bestimmt. Ausserdem wurde der Verlauf von 8 Zweisalzlinien durch die Bestimmung zahlreicher Zweisalzpunkte ganz oder teilweise festgelegt.

10. Aus der Lage der Dreisalzpunkte und Zweisalzlinien geht hervor, dass sich die Existenzgebiete der Doppelsalze mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration ständig verschmälern, um bei einem Schwefelsäuregehalt von 62,6 % ganz zu verschwinden.

# L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S


1. v.Hevesy und Würstlein, Z.anorg.Ch. 216, 305 (1933)
2. v.Hevesy, J.Chem.Soc. 1931, 1
3. Clark und Washington, Proc.Nat.Acad.Sci. 8, 108 (1922)
4. Sanderson, Sands, Claas and Minerals 2, 47 (1935)
5. Castelli, L'industria miner. 6, 376 (1932)
6. Hess und Frank, Mining a. Metallurgy 7,, 5 (1938)
7. Legoux et Faucheux, Congr.int.Mines,Métallurg. 7, 187 (1935
8. Saklatwalla, Mining a.Metallurgy 20, 9 (1939)
9. Alloys Ltd., Can.P. 391 463, 24.9.40
10. General Electric Co.Ltd., E.P. 511 889, 2.6.38
11. Heinz Lange, Steel 107, 54 (1940)
12. Telefunken, D.R.P. 707 311, 18.6.41
13. Ryschkewitsch, Chem.Fabr. 9, 12 (1936)
14. Steatit Magnesia A.G., D.R.P. 680 204, 24.8.39
15. Canadien General Electric Co.Ltd., Can.P. 390 637, 13.8.40
16. Power Patents Co., A.P. 2 170 387
17. Titanium Alloy Manufacturing Co., A.P. 2 233 585, 4,3,41
18. Philips Gloeilampenfabrieken, F.P. 851 517
19. I.G.Farbenindustrie A.G., It.P. 264 402, 2.8.37
20. Hygrade Sylvania Corp., A.P. 2 179 453, 7.11.39
21. Kodak=Pathé, F.P. 864 501, 29.4.41
22. Passerini und Michelotti, It.P.,374 622, 13,1,39
23. Abegg, Handb.d.anorg.Ch. III, 2.Teil 510
24. Flatt und Walbaum, Bull.Soc.ind.Mulhouse 102, 59 (1936)
25. Lundell and Knowles, J.Am.Chem.Soc. 41, 1801 (1919)
26. Weber, Z.analyt.Ch. 59, 170 (1920)
27. v.Hevesy und Kimura, Z.angew.Ch. 38,774 (1925)
28. Lundell und Knowles, J.Ind.Eng.Chem. 12, 562 (1920)
29. Rice, Fogg a.James, J.Am.Chem.Soc. 48, 895 (1926)
30. Davis, Am.Chem.Journal 11, 26 (1889)

31. Chance, Compt.rend. 46, 987 (1858)
32. Allen, J.Am.Chem.Soc. 25, 421 (1903)
33. Baskerville, J.Am.Chem.Soc. 16, 475 (1894)
34. Palmer and Adams, J.Am.Chem.Soc. 44, 1361
35. Schröder, Z.anorg,Ch. 72, 89 (1911)
36. Thornton und Hayden, Am.Journ.Sci. 38, 137 (1914)
37. Baudisch und King, Journ.Ind.Eng.Chem. 3, 629 (1911)
38. Brown, J.Am.Chem.Soc. 39, 2358 (1917)
39. van Bemmelen, Z.anorg.Ch. 23, 111 (1900)
40. de Boer, Z.analyt.Ch. 68, 253
41. de Boer und Basard, Rec.des Trav.Chim.des Pays-Bas 44, 1071 (1925)
42. Hess, Thèse Paris 1935, Imprimerie Mulhousienne
43. Fischer und Thiele, Z.anorg.Ch. 67, 309 (1910)
44. Hartmann und Braun, Schleifdrahtkompensator Pehavi C Frankfurt a. M.
45. Uhl u. Krestanek, Monatsh.Chem. 44 29 (1923)
46. Wulff, Kordatzki u. Ehrenberg, Z.Elektroch. 41, 542 (1935)
47. Britton, J.Chem.Soc. 127 II; 2120 (1925)
48. Axt, Ing.Chimiste 22, 26 (1929)
49. Moser und Lessning, Monatsh. 45, 325 (1924)
50. Nilson, Untersuchungen an Salzen der selenigen Säure, Universität Upsala 1875
51. James und Smith, J.Am.Chem.Soc. 42, 1764
52. Melvin, Smith und James, Z.anlyt.Ch. 66, 121
53. Simpson und Schumb J.Am.Chem.Soc. 53, 921 (1931)
54. W.M.Hartmann, Z.analyt.Ch. 92, 431 u. 435
55. Berg und Teitelbaum, Z.anorg.Ch. 189, 104 (1930)
56. Einecke und Körnlein, Z.analyt.Ch. 113, 213
57. Bucherer, Z.analyt.Ch. 59, 297 (1920)
58. Tarugi, Bianchi, Gazz.chim.ital. 36 I, 347 (1906)
59. Wildenstein, Z.analyt.Ch. 1, 432 (1862)
60. Jellinek u. Czerwinski, Z.anorg.Ch. 130, 253 (1923)
61. Andrews, Am.Chem.Journ. 11, 567 (1888)
62. Roemer, Z.analyt.Ch. 49, 490 (1910)
63. Holliger, Z.angew.Ch. 22, 438 (1909)

64. Bruhns, Z.analyt.Ch. 45, 573 (1906)
65. Ourisson und Pingard, Congr.Chim.ind.Nancy 18 2 992 (38)
66. Lundell und Knowles, J.Am.Chem.Soc. 42, 1429 (1920)
67. Moore, Chem. Analyse techn.selt.Met., Akadem.Verlagsges. Leipzig 1927
68. Flatt und Hess, Helv. 21, 1506 (1938)
69. van Bemmelen, Z.anorg.Ch. 23, 111 (1900)
70. D'Ans und Löffler, Z.anorg.Ch. 191, 1 (1939)
71. Hjortdahl, Compt.rend. 61, 175 (1865)
72. Treadwell, Schw.Ch.Ztg. 2, 1 (1918)
73. Treadwell und Zürcher, Helv. 15, 980 (1932)
74. Jolibois und Bossuet, Compt.rend. 174, 1625 (1922)
75. Hauser, Z.anorg.Ch. 45, 185 (1905)
76. Hauser, Z.anorg.Ch. 54, 196 (1907)
77. Hauser, Ber. 37, 2024 (1904)
78. Hauser und Herzfeld, Z.anorg,Ch. 67, 369 (1910)
79. Chauvenet, Compt.rend. 164a, 864 u. 946 (1917)
80. Chauvenet, Compt.rend. 165, 25 (1917)
81. Marie Falinski, Compt.rend. 203, 877 (1936)
82. Marie Falinski, Compt.rend. 206, 1479 (1938)
83. Wedekind und Wilke, Koll.Z. 34, 84 (1934)
84. Ruer, Z.anorg.Ch. 42, 86 (1904)
85. Pascal, Traité de Chim.Min. Bd.V, 724
86. Rosenheim und Frank, Ber. 38, 816 (1905); 40, 806 (1907)
87. Hauser und Herzfeld, Z.anorg.Ch. 106, 1 (1918)
88. Rosenheim und Pinsker, Z.anorg.Ch. 106, 9 (1918)
89. Chauvenet, Ann.Chim.Phys. 13, 59 (1920)
90. Chauvenet und Gueylard, Compt.rend. 167, 24 (1918)
91. Britton, J.Chem.Soc. 127 II, 2127 (1925)
92. Titanium Alloy Manufacturing Co., Z.Bl. 1927, I 933
93. D'Ans, Z.anorg.Ch. 49, 356 (1906); 61, 91 (1909)
94. Pascal und Ero, Compt.rend. 164, 628 (1917)
95. Fausst und Esselmann, Z.anorg.Ch. 157, 290 (1926)
96. Foote, Journ,Ind.Eng.Chem. 11, 629 (1919)

# L e b e n s l a u f .

Am 3. Januar 1917 wurde ich, W i l h e l m B u s e r von Hemmiken und Basel, in Bern geboren. Ich besuchte die Primarschule und das Freie Gymnasium in Bern. Die Schulzeit schloss ich im Herbst 1935 mit der Maturitätsprüfung an der Literarabteilung ab. Nach der im gleichen Jahr erfolgten Immatrikulation an der phil. Fakultät II der Universität Bern, widmete ich mich dem Studium der Chemie. Das Studium wurde mehrfach durch längere Dienstleistungen unterbrochen.